材料科学与技术丛书

R.W. 卡恩 P. 哈森 E.J. 克雷默 主编

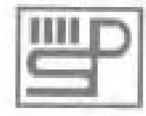
（第17B卷）

陶瓷工艺

（第II部分）

〔英〕理查德 J. 布鲁克 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第17B卷)

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

陶　瓷　工　艺

(第Ⅱ部分)

〔英〕理查德　J. 布鲁克　主编

清华大学新型陶瓷与精细
工艺国家重点实验室　译

黄　勇等审校



科学出版社

1999

图字：01-97-1630 号

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷工艺 〔英〕理查德 J. 布鲁克主编；清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. -北京：科学出版社，1999.6
(材料科学与技术丛书：第 17B 卷)
书名原文：Processing of Ceramics Part Ⅱ
ISBN 7-03-007137-9

Ⅰ. 陶… Ⅱ. ①布… ②清… Ⅲ. 陶瓷-生产工艺
Ⅳ. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 35065 号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 6 月第 一 版 开本：787×1092 1/16
1999 年 6 月第一次印刷 印张：23¼
印数：1—2 500 字数：522 000

定价：52.00 元



总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

译 者 序

本书为《材料科学与技术》丛书之一。本书全面、系统地介绍了先进陶瓷的各种制造工艺及过程和这一领域的最新发展，包括陶瓷的显微结构特征，陶瓷制造过程中的加工工艺控制，粉体的化学制备，颗粒与粉体表征，模压和等静压，注浆成型和压滤成型，流延成型，注射成型，单晶、坯体显微结构及其表征等。本书不但是陶瓷材料科学工作者及工程师的重要参考资料，也是高校教师及研究生的优秀读物。

本书由清华大学材料系、新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室黄勇教授组织翻译。清华大学材料系的谢志鹏、杨金龙、汪长安、潘伟、关振铎、司文捷、齐龙浩、蔡胜友、陈健、赵喆、唐建新、许讦等参与了翻释与校对工作。湖南大学唐绍裘、山东工业陶瓷设计研究院王树海对某些章节进行了翻译与校对。国家建材研究院攀启晟、李懋强，清华大学桂治轮、崔福斋、刘元鹤、鹿安理和曾照强参加了校对工作。此外，清华大学翁端对前言部分提出了修改意见。周龙捷、向军辉、代建清、刘晓林等参加了部分整理工作。最后，全书由黄勇进行校对、统稿。

本书的翻译工作得到湖南电力电瓷电器厂特种陶瓷厂杨昌桂厂长的热情支持与赞助，也得到许多同行专家的关心与支持，在此一并致以衷心谢意。

由于翻译工作量大，涉及知识面宽，加之时间仓匆，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

1998 年 9 月　于清华园

丛 书 序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术（有时称材料工程）更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第 7 卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第 12 卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于10月18日在哥丁根 (Göttingen) 逝世，时年66岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾30年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前18卷，他亲自编著的关于相变方面的第5卷《材料的相变》，于1991年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993年10月

前　言

陶瓷工艺这一主题似乎常常构成材料科学与工程中一个颇为突出的矛盾体。一方面，它被认为是陶瓷学赖以进一步发展的基础，正如机械强度与制造过程中留在材料内部的缺陷形态及尺寸之间的格里菲斯 (Griffith) 关系一样，性能对工艺过程有着明显的依赖性，这表明工艺是确定陶瓷材料是否能够推向预期市场的决定因素。另一方面，与工艺的重要性这一普遍认识相反，要找到有关这一主题的系统文献确实存在困难。目前，有一些论述关于陶瓷物理学及诸如磁学、压电学或力学矢量等专门性能的优秀教科书，然而除少数之外，几乎没有向希望了解陶瓷工艺方法全貌的读者提供有用知识和科学的指导。

这一困难可能有几种原因，首先是陶瓷工艺常常仅仅根据实用准则来评价。一个制品的成功更多的是由最后质量来衡量，而很少通过其形成过程构思的精巧或论证的严谨来体现。假如这种材料的力学性能不够优异，那么原来的构思就会轻易的被否定。这种主题目标的定位很难发展并实现像描述材料结构与性能关系那样获得一种共性的系统工艺过程的学科。

工艺过程的第二个困难是出于专利制度的因素，那些在追求最终目标方面不甚成功的人总是愿意谈及自己的经验，而那些达到目标的人已转向专利或者一直保持沉默。在该研究主题中这种倾向可能会使人们感到自己是在读一部空洞的文献，其中关键的信息已被删除殆尽。

第三个困难在于工艺过程造成结果的离散性质。我们面临的多变量问题导致的结果常常取决于局部因素甚至非可控的因素。一种材料的性能可能会被报道成具有很好的预期性，重复的实验可以产生重复的结果，但与工艺过程有关的某些文章却给人相反的感觉，即所报道的结果可能是特指某日某种气候条件下在某一实验室获得的结果（因而制造商便不轻易改变其稳定的生产工艺）。试图通过减少变量数来消除离散性从而能够很快减少与实验工艺条件的关联。

最后一个困难在于工艺技能通常是由技术诀窍来表示的，而不是用建立成熟的系统学科理论来表示。读者除了理解之外还在征求如何去做的意见。对结晶学或热力学，编写出优秀的教科书是可能的，并且许多人已经做了。但是关于工艺过程的教科书却要求作者本身拥有大量的经验。技术诀窍是无价的，但是在一本正规的教科书中描述它有时却惊人的简单。

针对这些困难，我们在本卷第一部分及第二部分中做了很大的努力，充分地、符合逻辑地展示陶瓷工艺过程的最新知识。本卷编著者均为其相关领域的

专家，但是，他们仍充分地警觉到有关工艺过程及其描述的困难。毫无疑问，最后一点使得他们成功地将他们从经验中得来的技术诀窍与基本科学理论联系起来，从而使读者综合地了解真实情况，并同时对读者予以指导。

本卷章节的组织是按陶瓷工艺过程从开始到结束的顺序编排的。我们希望这样的编排形式会有利于读者。陶瓷工艺过程本身很容易分成两个大部分，第一大部分为高温热处理前或烧成前各步骤，第二部分为各个步骤与陶瓷粉体的预成型体转化为固化产品的烧成相关过程。本卷这两部分的总体安排就是按这一划分编排的。烧成前各工序在本卷第一部分讨论，烧成过程在本卷第二部分讨论。

本卷第二部分介绍了采用第一部分所述的方法所制备的坯体，并将其移向烧成环节，此时的目的是获得固化的、通常是无缺陷的产品。本部分章节编排顺序与第一部分相似，即根据一个部件在工艺流程中所经过各步骤的先后顺序排列。然后在这一主线外还进行了一些分支讨论。此外，还有两种材料，其工艺方法与常规陶瓷工艺方法截然不同，因而进行了个别讨论。

上述第一个分支在第 11 章中讨论，该章叙述的重点是聚合物前驱体的应用，它可能主要被用于非氧化物的制备。人们对其的最终期望是均匀的液态前驱体可以转化成最终产品而不引入较大缺陷。正如该章中所述，转化过程本身伴有显著的密度变化，因而要使相应的收缩不导致引入缺陷则需极高的工艺。

第二个分支与陶瓷工艺过程的仿天然方法相关，即在实验室中重现自然中结构共生体模式。很多自然组元中显微结构与宏观结构的精致与复杂确实令人赞叹，人们的期望是通过探索它们来利用生物模型的优点以发展合成材料。

在传统制备工艺顺序中，坯体的热处理过程根据固化过程中的主要机理的不同分四章来讨论。在第 13 章中，主要讨论固相烧结过程，在此过程中由粉末到致密固体的传质全部是通过固相扩散来实现的。这一主题的文献很多，且令人鼓舞。这是一个特别富于创建理论和模型的领域。正如该章中所述，目前对其中的各种过程已有一很好的了解，然而必需承认在大多数实际的陶瓷产品烧结中这些过程极少出现。

第二类烧结过程在第 14 章中讨论。该章的重点是讨论在烧结温度下有少量液相存在的多组分体系。其液相为颗粒重排过程提供一快速扩散途径从而促进致密化，并允许收缩。这种液相烧结过程和粉末冶金工艺方法间有很多相似之处。

第 16 章主要介绍热等静压。这一方法作为其它烧结方法的补充已取得了很大发展，其是在热处理过程中施以压力作用来增加致密化驱动力。可以看出，这一方法可能是最容易消除部件中缺陷的一种方法。

当烧结过程结束时，由粉末到部件的工艺过程便告完成。因此，第 17 章综述了表征烧结后显微结构的方法。它同时讨论了可能出现的很多结构。

要获得应用，通常烧结后的部件必须置于一大的工艺系统中，这就要求其表面加工至一定程度。第 18 章中讨论了这些精加工过程的方法和机理。如陶瓷要用作工艺装置的部件，则需要与其它材料接合起来，因而在第 19 章中便讨论了陶瓷的接合方法。

本卷第二部分最后两章（第 20 章和第 21 章）论述了两种特殊的工艺方法，它们分别属于两种不同的陶瓷材料。在第 20 章中综述了功能梯度材料的制备方法及该体系的性能；在第 21 章中讨论了金刚石体系的制备，并且也叙述了其可能达到的奇异性能。

我想感谢参加编写本卷的作者们，由于这一章主题的特殊性，他们所面临的任务是艰巨的，我感激他们在工作中所表现出的精力和才能，使读者可以顺利地了解这一主题，而同时获得知识，受到激励。同仁们愿意接受这一任务并同意按照整卷内容一致性的要求准备其各自章节，表现了其风度和理解，我对此深表感激。我还要感谢 VCH 的编委 Deborah Hollis 及 Peter Gregory 的有效地协调了 Weinheim 的编辑和出版工作。

最后，我还想感谢 R. W. 卡恩教授在编辑第 17 卷（A，B）所起的重要作用。他与他的同事共同负责指导《材料科学与技术》整套丛书的编辑工作。但是在本卷中他所做的工作远远超出指导的范围。在本卷中我自己的工作是建立编写的框架，以及从三个方面来认识和发现作者群，即识别专家，真诚、形象、实际的介绍专家的能力，确立承担任务的意愿。随着编辑工作的进行，原来的写作班子发生了一些变化。这些变化也给 R. W. 卡恩教授带来许多麻烦，因为由他负责对这些作者们进行训练、指导、建议、鼓励，甚至有时进行慰问。他的编辑经验在修改论文时得到了充分体现，而且编辑加工诀窍也是促进本卷顺利完成的关键因素。

理查德 J. 布鲁克

Oxford，1995 年 8 月

目　　录

11　由无机聚合物制备先进陶瓷

Ralf Riedel
Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Hochschule
Darmstadt, Darmstadt, Federal Republic of Germany
（王树海　译　　桂治轮　杨金龙　校）

目　录

符号与缩语表

c	晶格常数
d	颗粒直径
D_c	陶瓷的密度
D_p	聚合物的密度
D_{x-y}	x 和 y 间的(结合)键能
e	一个离子的电荷
h	微晶尺寸
m	一个离子的质量
M_c	所获得的陶瓷热解产物的质量
M_p	初始聚合物的质量
P	烧结压力,气孔率
r	颗粒半径
T	温度
T_g	玻璃转化温度
V	体积
α	陶瓷(转化率)
β	X射线反射积分宽度
γ	界面能
δ	化学位移
η	粘度
θ	衍射角度
ϑ	相对密度
λ	波长
ρ	密度
σ_h	静态应力
σ_r	径向应力
σ_f	周向应力
AFCOP	活性填充物控制热解
CVD	化学气相沉积
DEPT	极化变换无畸变增量
DTA	差热分析
EI-MS	电子离子化质谱分析

ESCA　电子光谱化学分析

ESR　电子自旋共振

FI-IR　傅里叶变换红外分析

GPC　凝胶渗透色谱分析

HPZ　氢化聚硅氮烷

HV　Vickers 硬度

IR　红外分析

MOCVD　金属-有机物化学气相沉积

MS　质谱分析

NMR　核磁共振分析

PAN　聚丙烯腈

PCS　聚碳硅烷

PDSC　聚合物转化的碳化硅

PDSCN　聚合物转化的碳氮化硅

PMPS　聚(甲基苯基)硅烷

PVS　聚乙烯基硅烷

RBSN　反应结合氮化硅

SiAlONs　Si-Al-O-N 基陶瓷

TEM　透射电子显微镜

TGA　热重分析

THF　四氢呋喃

TMS　四甲基硅烷

WDX　波长色散 X 射线分析

XPS　X 射线光电子谱分析

· p.4 ·[1]

11.1 引 言

近年来，伴随着经典的粉末冶金工艺方法，化学气相沉积(CVD)、溶胶-凝胶技术及聚合物热解等方法被用于高纯陶瓷初始材料的生产。这些方法的采用又为这些材料提供了新的应用。这三种方法的共同点是均采用低分子量无机或有机元素前驱体制备陶瓷。这些前驱体是指在元素 E 和碳间含有直接极性 $E^{\delta+}-C^{\delta-}$ 键的分子形式。E 可以是金属也可以是非金属，因此使得这些方法在陶瓷生产和加工中有很大的潜力。在本章中将讨论从无机聚合物制备陶瓷材料的聚合物热解。

溶胶-凝胶工艺特别适应于制备氧化物玻璃和陶瓷，而与此相反，无机聚合物的固态热解最适合于合成非氧化物非金属材料。在近 25 年来，已开发了多种无机聚合物。下列硅基聚合物是大家熟知的：

(a) 聚硅氧烷：$[-R_2Si-O-]_n$

(b) 聚硅烷：$[-R_2Si-]_n$

(c) 聚碳硅烷：$[-R_2Si-CH_2-]_n$

(d) 聚硅氮烷：$[-R_2Si-NH-]_n$

一些带有混合聚合物单元的共聚物也是熟知的，聚合物的化学行为既取决于聚合物的类型，又取决于硅原子上的 R 基团的性质，它可以是氢或烷基也可以是芳基基团。(a)—(d)几类聚合物的生产始于丰富的氯硅烷。含有机取代基的氯硅烷是通过 Rochow 合成(Rochow，1952)方法大规模生产(700 000t/年)的，它们被用作硅树脂的原料。聚合物，如聚硅氧烷的热分解生成 Si/C/O 系陶瓷材料，即所谓的氧碳化硅；聚硅烷和聚碳硅烷生成含碳化硅材料 SiC_{1+x}，通常其碳含量较纯 SiC 高；而聚硅氮烷生成 Si/C/N 基材料，它们可以表示为碳氮化硅。

在 1000℃左右热解高分子量材料所获得的陶瓷材料具有与传统工艺生产的材料很不同的组成、纯度和结晶性。理论上，聚合物结构的多样性可以允许在分子水平上控制组成制备新的材料(如 B-C-N 或 Si-C-N 体系中的亚稳相)。由聚合物热解制备的陶瓷材料的性能不仅取决于固相陶瓷材料中的化学组成和键性，也取决于其前驱体聚合物的结构和键性。

本章将重点讨论无机聚合物的合成以及利用这些材料制备非金属、无机硅-碳-和硅-氮-基材料的工艺过程。将对聚合物进行化学和结构研究，讨论其热解行为，进行陶瓷产品的表征，并对这些亚稳材料的显微结构进行分析(能谱和电子显微镜分析)。也将讨论这类陶瓷的结晶化和烧结行为，特别是在聚合物向无机固相转化过程中以及在高温(1200℃以上)下的相变行为。

· p.5 ·

研究工作已经证明可以用这种方法制备至少在一维方向上尺寸很小的薄膜及纤维(Schulenburg，1991)，现在这种热解的方法还可以制备块体材料(而不是粉末)。与传统方

1) 为原著页码，仅供参考。——译者注

法比较，这种方法还有一很大的优点即其反应温度低，仅为 800－1500℃，这可以节省能源，并且由于聚合物衍生物复杂本质和无定形结构，可以期望制备出具有全新性能的材料。

11.2　聚合物热解　工艺过程

11.2.1　过程简述

陶瓷材料的传统生产方法基于无机高温合成过程。氧化物陶瓷是由矿物中获得的，如 Al_2O_3 是由 Bayer 工艺从铝矾土中制备的。非氧化物陶瓷或者由其组成的元素反应而合成或者通过相应氧化物的碳热还原方法而得，下面是几个 Si_3N_4 和 SiC 合成的例子：

$$3Si+2N_2 \xrightarrow{1400℃} Si_3N_4 \tag{11-1}$$

$$SiO_2+3C \xrightarrow{2200℃} SiC+2CO\text{(Acheson 工艺)} \tag{11-2}$$

$$3SiO_2+6C+2N_2 \xrightarrow{1500℃} Si_3N_4+6CO \tag{11-3}$$

另一方面，由无机前驱体固相热解来制备陶瓷材料是一个低温工艺过程，一般可以分为两个步骤：

(1)由低分子量化合物合成无机低聚物或聚合物。

(2)高分子量化合物热分解(热解)生成非金属无机固体。

因此这一工艺与热解碳相似，例如聚丙烯腈(PAN)纤维分数步热解形成碳纤维(Fitzer，1985；Boder 等，1980)。

从 1937 年以来，四甲基硅烷(TMS)的热分解和其反应产物的表征一直是大量研究的对象(Helm 和 Mark，1937；Fritz，1987)，但是只有从 70 年代中期以后人们才知道陶瓷材料可以由有机元素化合物制得(Verbeek，1973；Verbeek 和 Winter，1974；Yajima 等，1976)。初期的工作研究了聚(烃基)-或聚(芳基)碳硅烷($[RSiH\text{-}CH_2]_n$)热解形成含 SiC 材料。从那时起已经报道了大量的含硅聚合物合成的研究，而主要是用于制备 SiC 和 Si_3N_4 的聚(有机基团)硅烷、聚碳硅烷和聚硅氮烷。

由氯硅烷 $R_{4-x}SiCl_x$ 转化为 SiC 和 Si_3N_4 的工艺过程可以描述为：从图 11-1 可以看出，第一步是有机元素化合物转化为低聚物和有机元素聚合物过渡态。式中 x 为 2 或更高，与 Wurtz-Fittig 合成相似，用碱金属处理可以获得聚硅烷(Burkhard，1949)；用乙炔化二锂处理可以获得聚碳硅烷(Boury 等，1990)；用氨处理可以获得聚硅氮烷(Seyferrh 和 Wiseman，1984)；用水处理可以获得聚硅氧烷(硅树脂)(Noll，1968)。

• p. 6 •

第二个步骤是聚合物热解转化为陶瓷材料。这一过程并不形成热力学稳定的 α-或 β-SiC 和 α-或 β-Si_3N_4 相，而是形成亚稳的无定形固相，其结晶化动力学强烈地取决于无定形产物的化学配比。并且在多数情况下，这些材料的结晶化只有在 1000℃以上才开始。

表 11-1 列出用于制备 AlN，BN 和 B_4C 等其它陶瓷材料的类似工艺过程的详情。图 11-2 示出基本反应次序，即在不同温度下伴随着由聚合物到无机固相的结构转变所发生的体积和密度变化。在 100—400℃主要的过程是低分子量化合物的挥发以及导致进一步交联从而使分子量提高的凝聚、加聚及聚合反应。在 400℃以上有机元素聚合物热分解开始，这一过程通常在 800—1000℃完成。在这种温度下碳氢化合物和氢气被释出。含氯

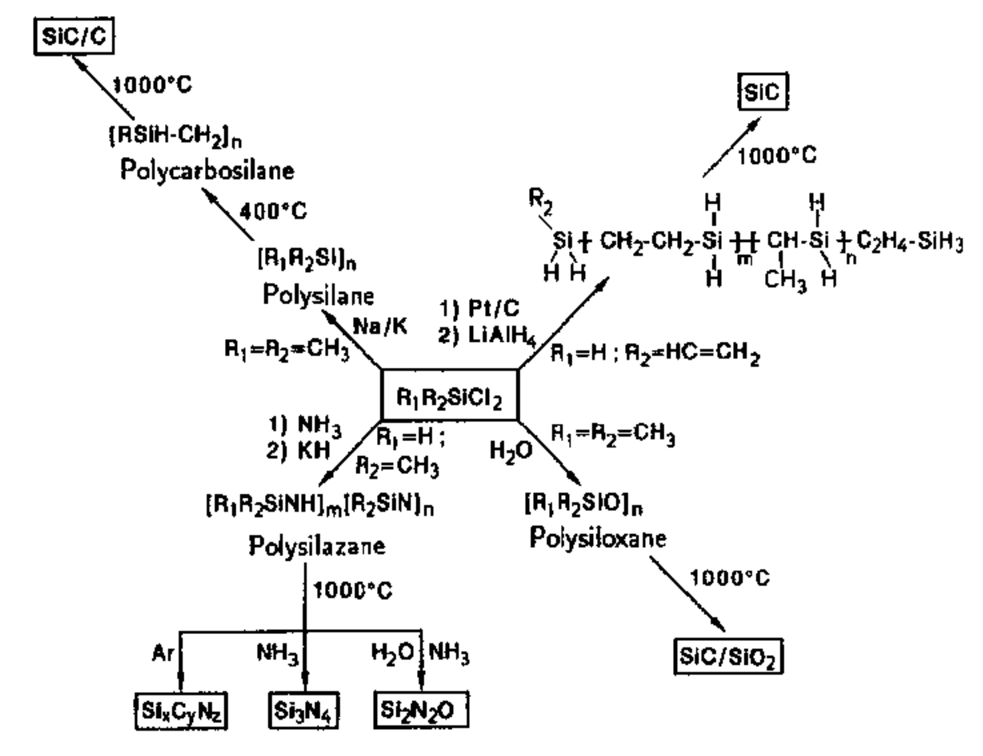


图 11-1　用于制备含硅聚合物及陶瓷的初始材料有机基团氯硅烷

• p. 7 •

表 11-1　用来制备非氧化物陶瓷的无机陶瓷前驱体

无机前驱体	陶　瓷	参考文献
$[RAlNH]_n$	AlN	Interrante 等(1986)
$[Cl_2Al\text{-}N(H)Si(CH_3)_3]_2$	AlN	Riedel 等(1990a)
$BH_3 \cdot C_5H_5N$	$B_xC_yN_z$	Riedel 等(1989b)
$[H_2NBNC_6H_5]_3$	BN	Tanigushi 等(1976)
$(CH_3)_4Si$	SiC	Helm 和 Mark (1937)
$[(CH_3)_2SiO]_m \cdot [CH_3SiO_{1.5}]_n$	$Si_xC_yO_z$	Remlund 等(1991a,b)
$[CH_3SiH\text{-}CH_2]_n$	SiC/C	Yajima 等(1976)
$[((CH_3)_2Si)_x(CH_3SiC_6H_5)_y]_n$	SiC/C	Mazdiyasni 等(1978)
$[CH_3SiHNH]_m \cdot [CH_3SiN]_n$	$Si_xC_yN_z$	Seyferth 和 Wiseman(1984)
$[B_{10}H_{12} \cdot \text{diamine}]_n$	B_4C/BN	Rees 和 Seyferth (1988)
$[(C_4H_9N)_2Ti]_n$	TiN	Seyferth 和 Mignani(1988)
$Zr[BH_4]_4$	ZrB_2	Rice 和 Woodin(1988)

前驱体由于去除氯气或 HCl,故此大多直到 1200℃还有明显的失重(Riedel 等,1990a;Riedel 等,1991)。结晶化始于 1000℃以上,并通常伴随着密度的进一步提高。

与传统方法相比,聚合物热解有以下优点:

• 单体和聚合物初始材料可以合成得更纯,这会使所制备的陶瓷比用常规方法,即由天然矿物制备的材料更纯(Pouskouleli,1989)。由于这些非氧化物热分解产物粉末的比表

面积很高(高至 150—200m²/g),它们对湿度特别敏感,再加上这些材料为无定形材料,因此为了避免其氧化,这些材料需要在惰性气体中处理。通常其对水解的敏感度随着材料的含碳量增加而降低。

·该热解工艺开辟了陶瓷材料的新应用,并可开发出新的制备技术,例如:

——制备陶瓷纤维(Yajima 等,1976;Peuckert 等,1990)。

——在基体上制备陶瓷涂层(表面改性,Peuckert 等,1990)。

——浸渗多孔基体,例如制备纤维增强复合材料。

——制备具有严格控制气孔率的纳米孔径无机薄膜(Burggraaf,1991)。

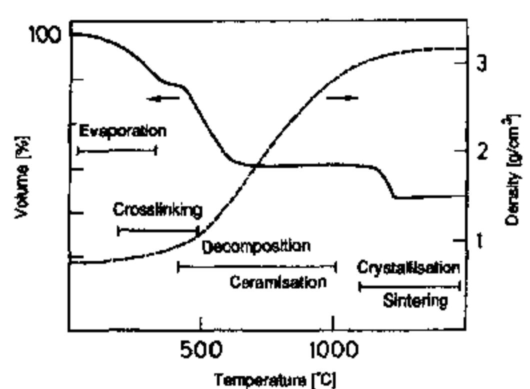


图 11-2 聚硅烷或聚硅氮烷等含硅聚合物初始材料热分解制备致密硅基体陶瓷过程中所发生的体积和密度变化。在陶瓷化以后结晶化形成 α 或 β 晶型或其混合相

用聚碳硅烷热解制备 SiC 纤维(Nicalon 或 Tyranno 纤维)的商业化生产已进行了多年(Yajima 等,1976)

$$m(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{Na} [Si(CH_3)_2]_m + 2mNaCl \qquad (11\text{-}4)$$

$$[Si(CH_3)_2]_m \xrightarrow{450℃} (CH_3SiH\text{-}CH_2)_n \qquad (11\text{-}5)$$

二氯二甲基硅烷与 Na 作用脱氯生成聚(二甲基)硅烷。聚(二烃基)硅烷常被称为聚(二烃基硅基烷)或过有机基团聚硅烷。聚二甲基硅烷在压力容器中 450℃,10MPa 氩气中转化为聚碳硅烷 $(CH_3SiH\text{-}CH_2)_n$。

·p. 8·

聚碳硅烷为有机硅聚合物,其硅原子由双官能有机基团桥联[例如 $[R_1R_2Si\text{-}(CR_1R_2)]_n$,其中 $R_1=R_2=$烷基、苯基、乙烯基等(Seyferth,1988)]。生成的聚碳硅烷可以拉成纤维,并在下一步骤于 200℃空气中热处理以形成交互的 Si-O-Si 桥联,从而增加其聚合物网络的刚性,再下一步骤即是热解形成 SiC 纤维,其结构中除了有过量的碳外,由于在空气中热处理,故此还含有约 28wt%的 SiO_2(Pysher 等,1988)

$$[(CH_3)_2Si]_1 \cdot [CH_3SiH\text{-}CH_2]_m \cdot [O\text{-}(CH_3)_2Si-CH_2]_n \xrightarrow{1200℃/Ar} \beta\text{-}SiC + SiO_2 + C + CH_4 + H_2 \qquad (11\text{-}6)$$

改进以后这一工艺可用来制备 BN,Si_3N_4 和 $Si_xC_yN_z$ 基的其它纤维(Paine 和 Narula,1990;Yokoyoma 等,1991;Peuckert 等,1990)。表 11-2 列出一些由无机聚合物制备的商售陶瓷纤维的详情。

有机元素化合物还被成功地用于实验室规模制备陶瓷复合材料(Seyferth 和 Wiseman,1984;Riedel 等,1989a;Toreki 等,1990)、多组分玻璃(Dislich,1991)或陶瓷粉末表面的添加剂液相涂层(Roosen 和 Bowen,1989;Jenett 等 1990;Passing 等 1991;Riedel 等 1988)。用后一种方法可以使添加剂更均匀分布,从而提高粉末的烧结活性,减少高温下颗粒长大(Riedel 等,1989b;Passing 等,1991)。通过控制热解过程的温度可以制备无定形或

结晶态的陶瓷粉末。

表 11-2　一些由无机聚合物合成的商售非氧化物硅基陶瓷纤维的生产厂家和性能

纤维类型	生成厂家	密度 (g/cm^3)	σ_B^a (GPa)	弹性模量 (GPa)	ϕ^b (μm)
β-SiC"Nicalon"	Nippon Carbon Co. , Tokyo, Japan	2.6	2.6	193	100
Si-Ti-C-O"Tyranno"	UBE Industries, Tokyo, Japan	2.5	2.8	193	10
SiC	Berghof, Tubingen, F. R. G.	3.4	3.5	410	100
Si_3N_4"TNSN"	Toa Nenryo Kokyo K. K. (Tonen), Tokyo, Japan	2.5	2.5	250	10

a 强度；b 直径。

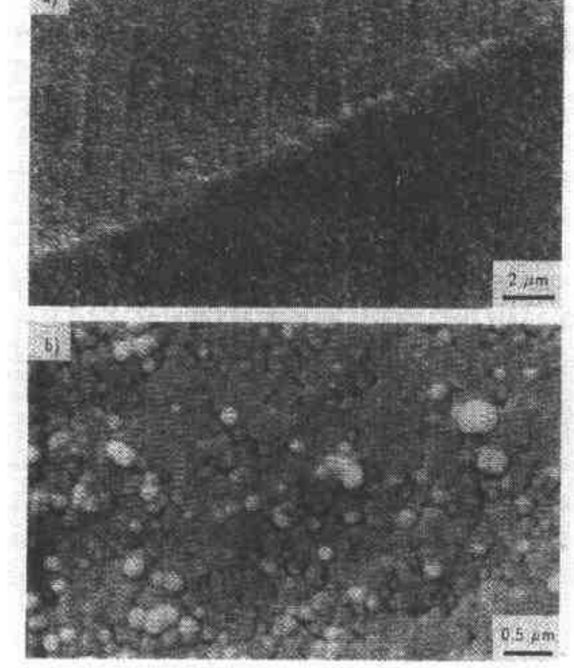


图 11-3　(a)由聚硅烷制备的 β-SiC(Riedel 等，1989c)和(b)由聚硅氮烷制备的 β-Si_3N_4/β SiC 复合材料的 SEM 照片。其颗粒尺寸极小(100—200nm)，颗粒尺寸分布很窄

初始粉末的结晶形态及均匀性对烧结活性、颗粒生长及致密化后材料的显微结构影响很大(Riedel 等，1989a；Sawhill 和 Haggerty，1982)。通常由聚合物制备的陶瓷粉末的制备温度及工艺温度较传统原料低(Barringer 和 Bown，1982；Matijevic，1989；Prochazka 和 Klug，1983；Riedel 等 1989a；Riedel 等，1990b，c)。此外，图 11-3 示出这类材料的颗粒尺寸分布窄(粒径在纳米范围)。如果在工艺过程中诸如裂纹、气孔、杂质、团聚体和表面缺陷等其它影响强度的因素可以得以控制，则上述这些性能可望提高最终材料的强度和可靠性。

• p. 9 •

无定形热解初始粉末在烧结过程中，陶瓷相的原位结晶化可以用来开发可控晶粒尺寸的多晶材料及纳米晶材料。纳米晶材料(Birringer 和 Gleiter，1988；Buggraaf，1991；Karch 和 Birringer，1990)中的晶粒尺寸为10—100nm，可具有一些特殊的性能如超塑性。这说明由于高的表面积与体积之比，其物理和力学性能主要受表面性能的影响(Burggraaf，1991)。

多晶共价键陶瓷复合材料(Si_3N_4/20wt%SiC)的超塑性行为只是近期才有所报道(Wakai 等，1990)，其材料的制备基于 1000℃氮气下气相六甲基二硅氮烷([$(CH_3)_3Si$]$_2$NH)的热解，结果形成 Si-C-N 粉末，如果气相分解在某一氨气分压下进行，则 Si-C-N 粉末的碳含量可以减少。然后将这种粉末用传统工艺成型，致密化(在热压条件下液相烧结)后形成晶粒尺寸在 200—500nm 范围的含 β-Si_3N_4 和 β-SiC 的材料。这种共价键复合材料的超塑性是由于其晶粒尺寸极小所致。此前这种超塑性现象只发现于金属材

料及极少数离子键多晶(ZrO_2/Y_2O_3)材料中。

11.2.2 有机元素聚合物的性质

有机元素聚合物的化学和物理性质,如在有机溶剂中的溶解度、可熔性、水解性、粘度和挥发性等不仅取决于聚合物的种类,而且在很大程度上取决于其分子量分布和交联程度。聚合物的性质对陶瓷制备的影响很大,因此必须认真研究。

通常分子量增加和交联程度增加会导致聚合物的溶解度降低,与空气和水的反应性降低,挥发性降低,且软化温度升高。陶瓷涂层可以通过低分子量、挥发性的低聚物气相热分解制得[金属有机物化学气相沉积,MOCVD(Riedel 等,1990d;Interrante 等,1986)]也可以通过在一基体上高分子量不熔聚合物涂层热解制得(Strecker,1990)。低挥发可溶或液态聚合物适合于浸渍拉涂或旋转甩胶涂层工艺(Schmidt 等,1988;Cranmer,1988)。在后一工艺过程中,在一基体上涂一层聚合物薄膜,然后化学(例如热解)和/或热法转化为陶瓷涂层(Cranmer,1988)。对于制备均匀的、致密的涂层来说,聚合物在基体表面上的润湿程度很重要。

· p. 10 ·

初始有机元素聚合物材料的分子结构和化学组成强烈地影响着陶瓷产物的组成。对于制备 SiC,具有 Si-C-Si 交替结构的聚合物最合适,对于制备 Si_3N_4,具有 Si-N-Si 结构的聚合物最合适。利用含 Si-C-Si 和 Si-N-Si 分子单元的材料可以制备无定形碳氮化硅($Si_xC_yN_z$),在更高温度下可以制备非均相 SiC/Si_3N_4 材料。分子结构也对聚合物的热解行为有影响。具有多分枝网络结构和环状结构的聚合物的陶瓷产率高,而直链状结构的化合物热解的陶瓷产率低。其原因是直链状聚合物较易通过环化作用而解聚并放出低分子量的生成物(Wynne 和 Rice,1984)。一个直链状聚碳硅烷的例子为

$$\begin{aligned}&(CH_3)_3Si-[(CH_3)_2Si]_n-Si(CH_3)_3\\&\xrightarrow{\Delta T}(CH_3)_3Si-[(CH_3)_2Si]_{n-6}-Si(CH_3)_3+[(CH_3)_2Si]_6\end{aligned} \tag{11-7}$$

由于这一过程直链状聚合物有时会挥发而不留下沉积物,因此它们仅适用于气相热解。直链状聚合物可以通过化学法(如催化法)或物理法(如热方法或紫外线法)进一步交联,以增加这些材料的陶瓷转化率。

11.3 由聚(有机基团)硅烷制备 SiC 陶瓷

碳化硅(SiC)由于其高硬度(莫氏硬度为 9.5)和其优良的抗氧化和抗化学腐蚀性,因而可望用于发动机和燃汽轮机。其高硬度也使其耐磨性很高,再加上其良好的导热性和半导体性能,SiC 广泛用作磨料和防止磨损,用于高温和化学工程中,并用来制备热交换器和发热元件。

SiC 中的化学键主要是共价键,根据 Pauling 规则,其离子键成分仅为 12%。这便是它具有上述性能的原因。SiC 主要有两种晶型,一种是立方的低温型(β-SiC),另一种是六方的高温型(α-SiC)。β→α 相转变发生于约 2100℃,而在此温度以下其反向相变 α→β 不发生,这说明商售 SiC 大多为 α-SiC。碳化硅的另一特点是其许多的晶型,已知大约有 150 多种晶型,其差别为其堆积模式。最常见的多型为 4H,6R 和 15R(参见本丛书第 11 卷第 4

章和第 10 章)。4H 和 6R 均基于六方结构,例如 4H 的堆积顺序为 ABACABAC……,而 15R 为三角晶系结构,即立方结构的变体。通常 α-SiC 为多种类型的混合物,Si-C 二元体系中只有一种热力学稳定化学配比的化合物 SiC(Scace 和 Slack,1960)。

·p.11·

工业级 SiC 粉末的生产采用 Acheson 工艺,即石英与焦碳在 2000℃以上发生反应

$$SiO_2+3C \longrightarrow SiC+3CO \tag{11-8}$$

四氯化硅与碳氢化合物或四甲基硅烷或甲基氯硅烷于 1000—1400℃的气相热分解被用来制备 SiC 涂层。SiC 纤维是采用 11.2 节中详细描述的聚合物热解工艺制备的。直接从有机元素聚合物坯体制备碳化硅体材料是一全新的工艺,将在 11.5 节中详细讨论。固相热解的其它可能的应用是用聚合物陶瓷前驱体浸渍多孔基体,随后热解或将聚合物-陶瓷粉末混合坯体进行热解来制备复合材料。

下一节中在讨论聚硅烷和碳硅烷的合成以及其热解制备碳化硅基材料之前,先简要介绍聚硅烷的化学基础。

11.3.1 聚(二有机基团)硅烷 性质与合成

聚(二有机基团)硅烷具有一些很有趣的化学和物理性能,这使其具有很大的技术重要性。除了用作 SiC 陶瓷的前驱体,聚硅烷被用作原子团反应,例如乙烯聚合反应(Wolff 和 West,1987)的光引发剂,也可被用作光电导体材料(Kepler 等 1987;Stolka 等,1987),还被用作光刻材料(Miller,1989)。聚硅烷具有比饱和碳基聚合物更小的带隙(4 eV 对 8 eV)。因此在聚硅烷膜中掺杂 AsF_5 可以得到导电膜(West 等 1981)。

聚(二有机基团)硅烷在空气中热稳定,但是光化学不稳定。它们在很宽的谱面上吸收光。它们与大多数有机聚合物不相容。它们对于氧等离子体的侵蚀过程相对稳定,它们可以被 X 射线、γ 射线和电子束所激活。这些特性使其可用于光刻。近期研究表明聚硅烷具有非线性光学旋光性,这有可能为其开发出在通信工业中的新用途(Miller,1989)。

聚硅烷的 σ 共轭主键具有高度不定域性,使其在紫外范围内有强的光吸收。在这一方面聚硅烷[例如聚(二正己基)硅烷(Michl 等,1988)]与 π 共轭体系如聚乙炔(Kuzmany 等,1985)相似。

早在 20 年代就有聚(二苯基)硅烷的描述(Kipping 和 Sands,1921),但很多年以后才合成出了聚(二甲基)硅烷(Burkhard,1949)。根据 IUPAC 规则,聚(二甲基)硅烷应被称为链状聚[二甲基硅](catena-poly[dimethylsilicon])(Donaruma 等,1981)。聚(二甲基)硅烷是无色粉末,不溶于有机溶剂,在温度高于 250℃时不熔而分解。只在发现聚(二甲基)硅烷可以用于制备 SiC 纤维(Verbeek,1973;Verbeek 和 Winter,1974;Yajima 等,1976)以后,人们才对其用于材料方面有了浓厚的兴趣,这一兴趣一直延续至今。West(1989)对聚(二有机基团)硅烷的合成、表征和性质作了综合评述。

·p.12·

聚(二烷基)硅烷通常采用与 Wurtz-Fittig 工艺相似的方法制备,它包含二氯二有机基团硅烷与钠、钾或钠钾合金作用的脱卤过程,其反应机理目前尚未清楚,有人认为硅基团和硅基阴离子作为中间产物参与了键增长过程(Worsfold,1988)。反应生成直链状和环状齐聚物以及高分子量产物的混合物,其相对含量取决于溶剂的种类、钠分散方式及向反

应混合物中加入试剂的次序。

还有一些不需使用钠或钾的聚硅烷合成方法。二烷基硅烷可以通过1苯基7,8二硅二环[2,2,2]辛基2,5二烯与烷基锂的离子化聚合反应制得(Sakamoto等,1989),有机基团硅烷单体的过渡金属催化缩聚反应

$$CH_3SiH_3 \xrightarrow{0.2mol\%Cp_2Ti(CH_3)_2/\text{甲苯}} H-[CH_3SiH]_x-H+H_2 \quad (11\text{-}9)$$

生成聚(有机基团)硅烷。当甲基取代这些材料时便生成接近化学配比的SiC(Zhang等,1991)。

11.3.2 由二氯二甲基和二氯甲基苯基硅烷合成聚硅烷和聚碳硅烷

二氯甲基苯基硅烷与钠/钾合金混合物在沸腾的甲苯中的脱氯反应生成共聚合物,其IUPAC(Donaruma等,1981)名称为直链聚[(二甲基硅)(甲基苯基硅)]catenapoly[(dimethylsilicon)(methylphenylsilicon)],其理想的反应式为

$$x\text{me}_2SiCl_2+y\text{me(ph)}SiCl_2 \xrightarrow{Na/K} \frac{1}{n}[(\text{me}_2Si)_x(\text{me(ph)}Si)_y]_n+2(x+y)NaCl/KCl \quad (11\text{-}10)$$

式中,me代表甲基,ph代表苯基(Mazdiyasni等,1978)。

在me_2SiCl_2与$\text{me(ph)}SiCl_2$比值为5:1时用共聚物热解制备SiC有两个很重要的优点。第一,Mazdiyasni等(1978)已证明由共聚物转化为SiC可以无需在压力容器中进行中间陈化处理,而采用纯聚(二甲基)硅烷则必须首先将其在450℃和10MPa压力下转化成聚碳硅烷,然后才能热解成SiC(Yajima等,1978a);第二,5:1的比值使苯基含量较低,高苯基含量会导致SiC中碳含量过多。

·p.13·

聚合产物的化学和物理性质取决于反应时间长短和随后的热处理(图11-4)。在反应36小时后形成琥珀色的油状[聚(甲基苯基)硅烷(PMPS A)]和很高含量的不溶解、不熔融物质。不溶的聚(甲基苯基)硅烷的产率可达30%,它可以在450℃氩气中热处理形成可溶的聚碳硅烷,使可熔性产物的产率增高至88%,该油状物在1000℃下热解成陶瓷,其产率为44%。

可是,其在只有24h反应时则生成一种无色的不透明产物(PMPS B),在加热到1000℃时不留任何残留物。如果PMPS B在500℃,0.1MPa氩气中热处理7h,则形成一种也是琥珀色的高粘度产物(PMPS C),它在1000℃氩气中热处理转化为陶瓷的产率为51%。在真空下(200℃,10^{-3}Torr[1])蒸馏挥发性产物可生成蜡状材料(PMPS C*),它在1000℃氩气中热解形成陶瓷的产率为68%。

热处理后的反应产物是可熔的(软化点为120℃),即可溶于有机溶剂,这意味着它可用于在基体上涂层或用于浸渍多孔材料。用有机元素陶瓷前驱体浸渍多孔基体在开发碳纤维和陶瓷纤维增强复合材料中具有特别重要的作用。

由PMPS C*获得的陶瓷材料含有75wt%的SiC和25wt%的碳。这一含量的计算是假设所有Si原子均与C结合形成SiC,由于SiC基本不固溶C,故多余的碳便以单质碳的

1) 1 Torr=133.322Pa.——译者注

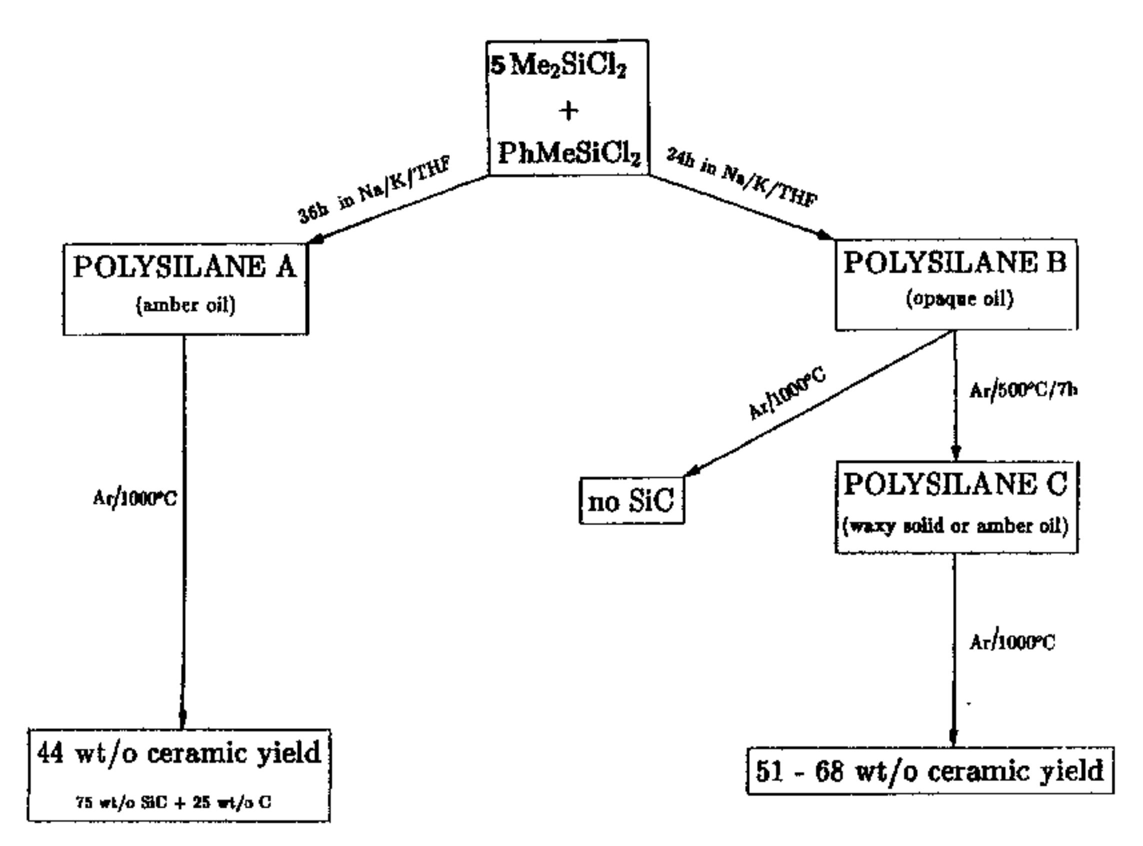


图 11-4　在直链状聚[(二甲基硅)(甲基苯基硅)]制备过程中反应时间和热处理对产物性质的影响(Riedel 等,1989c)

形式存在。表 11-3 列出了多种热解产物 PMPS B,C 和 C*的元素分析结果和转化为陶瓷的产率。未经处理的聚硅烷产物 PMPS B 的分析结果与根据 11-10 式计算的理论数据吻合得很好。

PMPS B 的电子离子化(EI)质谱分析表明挥发性环齐聚物的存在,可以观察到甲基苯基硅烷的碎链,如三甲基硅烷以及$[Si(CH_3)_2]_6$(m/e 为 348),$[Si(CH_3)_2]_5[C_6H_5SiCH_3]$($m/e$ 为 410),$[Si(CH_3)_2]_4[C_6H_5SiCH_3]_2$($m/e$472)和$[Si(CH_3)_2]_3[C_6H_5SiCH_3]_3$($m/e$534)。据此,可以断言二甲基硅与甲基苯基硅基团的比值在聚合物长链上变化很大,因而使有的区域碳含量高,有的区域碳含量低。

表 11-3　热处理过程对共聚物 PMPS B、PMPS C 和 PMPS C*的化学组成和陶瓷产率的影响

(Riedel 等,1989c)

共聚物[c]	热处理[a]	组成(wt%)			陶瓷产率[b]
	T(℃)/时间(h)	C	H	Si	(wt%)
PMPS B[d]	—	49.6	9.1	39.0	≤1
PMPS B	350/24	48.4	9.2	40.0	—
PMPS B	450/24	47.9	8.9	44.0	44
PMPS C	500/7	42.9	8.4	48.0	51
PMPS C*[e]	500/7	37.2	7.2	55.7	68

a 热处理在 0.1MPa 的流动氩气中进行;b 在流动氩气中高温热解到 1500℃后;c 所有的聚合物在有机溶剂中都是可溶的;d 反应产物没有后续的热处理;e PMPS C 中分子量低的组分已被蒸出。

在随后500℃下进行的热处理过程中，碳含量降低，硅含量增高(表11-3)，这说明在350℃到500℃温度范围内主要含碳的产物被排出。通过质谱分析可以看到甲烷和氢在300℃以上排出。在500℃氩气中热处理7h的失重为45%－50%，这部分是由于解聚反应所致(Wynne和Rice，1984)。热处理后的聚合物溶于诸如THF等有机溶剂，但如果在500℃热处理时间超过7h，则其溶解度很快降低。

共聚合物的陶瓷产率在很大程度上取决于热处理。在合成后于500℃左右温度下热处理可得到较高的陶瓷产率。其组成从聚合反应产物(PMPS B)的$C_3H_{6.5}Si$变到热处理后聚合物PMPS C*的$C_{1.5}H_{3.5}Si$。由PMPS C*转化为(SiC)陶瓷的理论产率为81%，但在流动的氩气气氛中以5℃/min的速度升温时的实验结果为68%(Riedel等，1989c)。

11.3.2.1 热重分析

聚合物热解过程中的陶瓷产率和热解行为可以用热重分析来研究(TGA：参见本丛书第2A卷Gallagher编写的一章)。图11-5中示出一典型的聚(甲基苯基)硅烷PMPSC*的TGA曲线。它可以分为三段失重区。第一段是低分子量硅烷的挥发，第二段为热分解开始，并伴有分子结构变化(聚硅烷 ⟶ 聚碳硅烷)，第三段是氢和甲烷的排出。直到1500℃的气相反应产物的质谱分析结果为这一TGA曲线的解释提供了证据(Riedeld等，1989c)。表11-4列出这些质谱分析的详情。

· p. 15 ·

表11-4 室温至1500℃热解过程中PMPS C*的反应

(Riedel等，1989c)

温度间隔	反　应	气体种类和生成物[a]
① <300℃	挥发性化合物的蒸发	$[(CH_3)_2Si]_6$，$[[(CH_3)_2Si]_5\cdot[phSiCH_3]]$(410)
② 300－450℃	缩聚反应，原始分解，转化成聚碳硅烷	H_2(2)，CH_4(16)，$(CH_3)_2SiH$(59)，CH_3Si(43) C_3H_6(44)，$ph(CH_3)Si$(135)，$(CH_3)_3Si$(73)，C_6H_6(78)
③ 450－900℃	主分解反应	H_2(2)，CH_4(16)，$ph(CH_3)_2Si$(135)，C_6H_6(78)
④ ≥1200℃	Si-O团和单质碳的反应	CO(28)，SiO(44)

a 使用电子离子化质量能谱(EI-MS)。m/e值由括弧中数据给出，ph＝苯基。

质谱分析只能在高真空条件下测量，因此图11-5中1，2，3步骤中的失重向低温方向偏移了。在高至300℃的温度下质谱分析中观察到环齐聚物(参见上表)及其碎链产物(例如$(CH_3)_3Si$(m/e为73)或$C_6H_5Si(CH_3)_2$(m/e为135)。图11-6中示出在室温到1500℃ H_2(m/e为2)和CH_4(m/e为16)峰的变化。H_2和CH_4的排出始于300℃，而CH_4的最快排出(100%相对离子流)在600℃，H_2的最快的排出在680℃。在1150℃时氢离子流还有另一个宽的峰，但是其相对强度较低(7%)。在温度达到700℃时，还可观察到含硅化合物的排出。$(CH_3)_3Si$碎链在100到450℃间出现，二甲基苯基硅烷(m/e为135)碎链的离子流在380和650℃有两个峰。齐聚硅烷的碎链表明存在很稳定的$R_1R_2R_3Si^+$离子(Saalfeld和Svec，1963，1964)。

· p. 16 ·

气体总压力的变化主要由聚合物热分解放出的H_2和CH_4所引起(图11-7)。尽管在

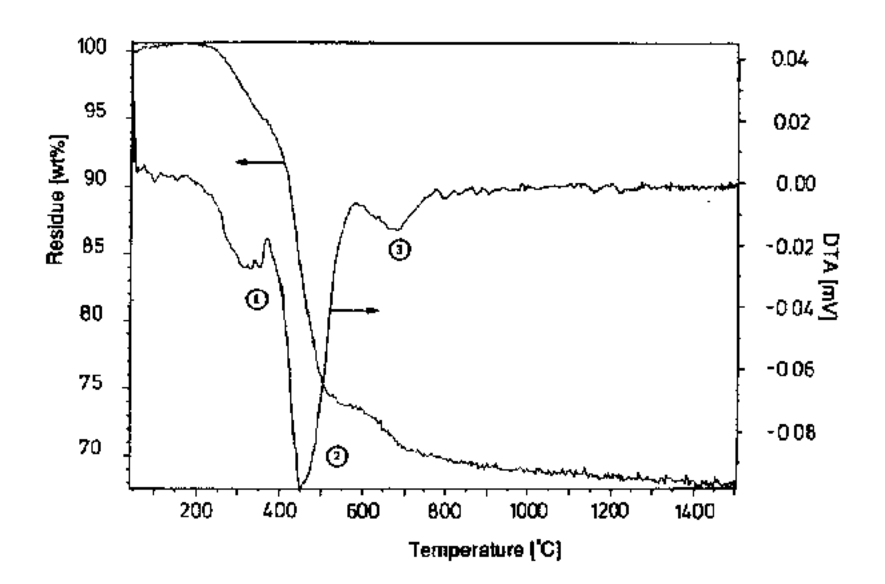


图 11-5 在流动氩气中共聚产物 PMPS C*的 TGA 和 DTA 曲线，加热速率为 5℃/min。(1)挥发性化合物蒸发；(2)缩聚和分解；(3)H_2 和 CH_4 排出 (Riedel 等，1989c)

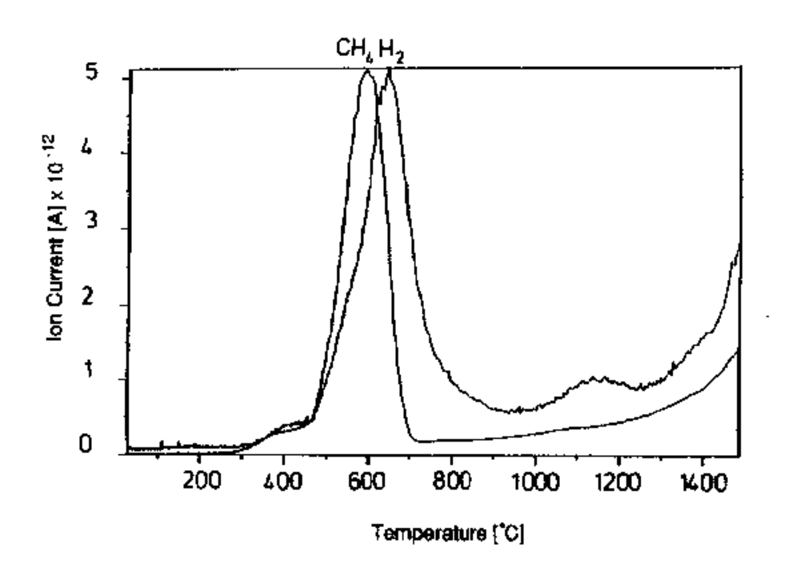


图 11-6 在 25 到 1500℃间高真空下 PMPS C*热解过程中 H_2(m/e =2)和 CH_4(m/e=16)的质谱离子流

25 到 400℃总气压变化很小，但其失重却达约 55wt%(这一失重是在高度真空中测得的，它高于在氩气中热解时的失重(32%)，参见图 11-5)。在气体压力基本不变的情况下有如此高的失重是由于蒸发出了环硅烷，其分子量比 H_2 和 CH_4 高。在 300—900℃分裂出 H_2 和 CH_4，这样失重虽小，但气压增高很多。在 1200—1500℃间，观察到另一个总气压增高峰(图 11-7)，这是由于 Si-O 单元与单质碳反应生成了 CO(Nickel 等 1988)

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \qquad (11\text{-}11)$$

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO \qquad (11\text{-}12)$$



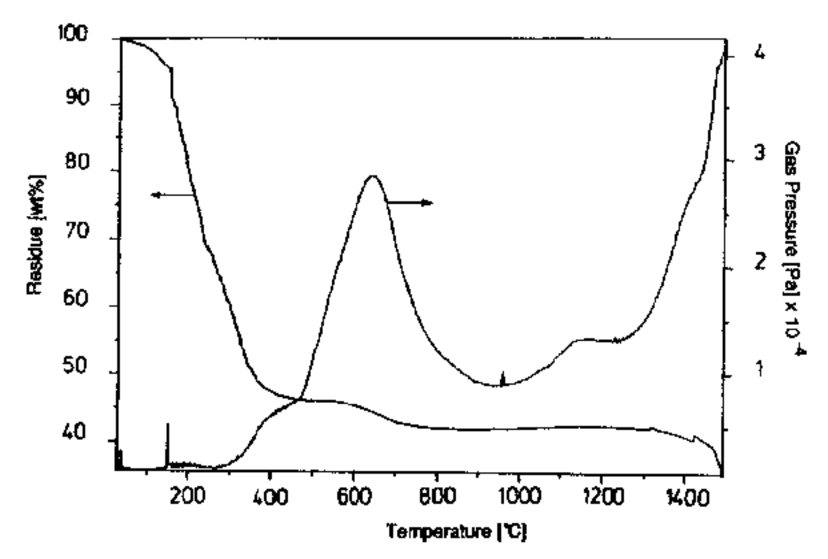


图 11-7 在高的真空下 25—1500℃PMPS C* 热解过程中失重和总气体压力随温度的变化(Riedel 等,1989c)

质谱分析表明,在温度区间④(表 11-4)中气体主要由 CO(*m*/*e* 为 28)和 SiO(*m*/*e* 为 44)组成。这些气体主要是由于聚合物中的氧所致,它是由水化处理造成的,约为 2.6wt%。含有 Si-Cl 端部基团的直链状聚硅烷链在水解时形成硅醇基,它脱水后形成硅氧烷。通过反应产物的非水化处理可以将氧含量控制在 0.3wt%以下。

11.3.2.2 聚(甲基苯基)硅烷和碳硅烷的红外和 NMR 谱研究

红外光谱可被用来研究等温热处理过程中发生的结构变化,在热处理过的聚(甲基苯基)硅烷 PMPS B 的红外(IR)谱中发现了由 Si-H 和 $Si-CH_2-Si$ 基团生成所致的特征振动带。表 11-5 列出 PMPS B 在 350℃热处理一天后的 IR 数据。在 PMPS A 和 B 的 IR 谱中没有 Si-H 和 $Si-CH_2-Si$ 基团的伸缩和扭曲振动。图 11-8 示出 PMPS B 和它在 350℃及 500℃下热处理后生成的聚合物的 IR 谱,对比经过热处理和未经过热处理的聚合物的 IR 谱,可以看到在 350℃下的热处理使聚硅烷结构(具有 Si-Si-Si 单元)转化为聚碳硅烷结构(具有

表 11-5 聚(甲基苯基)硅烷 PMPS B 在 350℃热处理 1 天后的红外吸收频率

(Riedel 等,1989c)

波数(cm^{-1})	相对强度[a]	测 定	振动模式[b]
3080	m	Ph-H	st
3060	m	Ph-H	st
2965	vs	C-H	st
2900	s	C-H	st
2110	m	Si-H[c]	st
1600	w	C=C	st
1492	w	C=C	st
1438	s	CH_3-Si	δ
1410	w	CH_3-Si	δ
1270	vs	CH_3-Si	γ
1255	vs	CH_3-Si	γ
1085	vs	Si-O Si	st
1028	vs	Si CH_2 Si[c]	—
890	s	Si-H[c]	δ
800	vs	$(CH_3)_2Si$	ρ
735	s	CH_3-Si	ρ
700	s	Si-C	st
652	s	Si-C	st

a w=weak(弱),m=medium(中等),s=strong(强),vs=very strong(很强);b st=stretching(拉伸),δ=bending(弯曲),γ=wagging(摆动),ρ=rocking(摇动);c 没有观察未退火的 PMPS B 样品的吸收情况。

Si-C-Si 单元)。

· p. 18 ·

聚硅烷-聚碳硅烷转化也可以用^{13}C NMR来进行跟踪。在 PMPS C* 的 DEPT 谱中(DEPT 表示极化转换无畸变强化)观察到表征碳硅烷的 Si-CH-Si 的碳原子化学偏移为 δ=23(-CH_3SiH-CH_2-)和 33(-phSiH-CH_2-)。甲基基团 $CH_3Si\equiv$和$(CH_3)_2Si=$的化学偏移为 -6 到 +5ppm。热处理过的材料的苯基区间(128-136ppm)与未热处理的初始材料相比没有什么变化,这说明在 500℃下的热处理过程与硅结合的苯基团没有参与结构转化过程。PMPS C* 的^{29}Si 谱中出现了三个零自旋(核)能级,即 δ=38.0ppm[1](相对强度为 7%),-38.4ppm(100%)和-38.6ppm(7%)(Strecker,1990)。

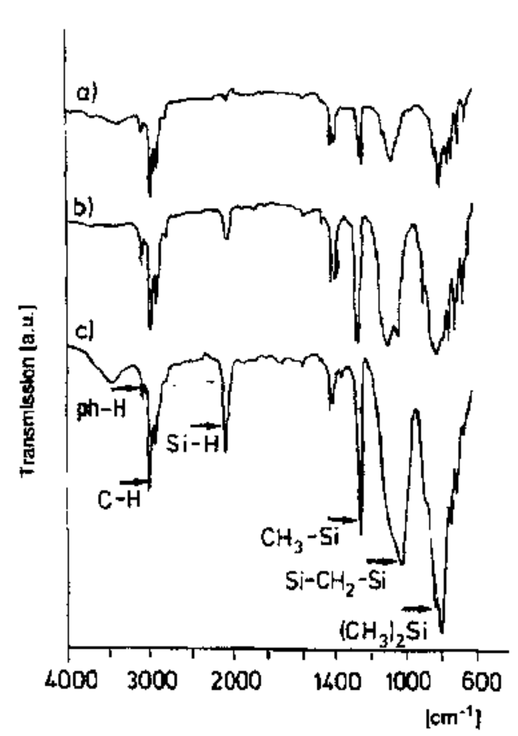


图 11-8 聚(甲基苯基)硅烷 PMPS B 的红外谱,(a)合成后,(b)在 350℃氩气中热处理 1 天,(c)在 500℃热处理 7h

由聚硅烷生成聚碳硅烷的形成机理

如方程式 1 所示,这一反应包含了熟知的将甲基镶嵌于 Si—Si 键中(Fritz,1987)的过程,形成聚碳硅烷的结构重排被解释为官能团机理(yajima 等,1978b;Yajima,1985)。为了考察机理,人们对六甲基二硅烷的热解产物进行了详细的表征(Sakurai 等,1968;Shiina 和 Kumada,1958;Davidson 和 Stephanson,1968)。第一步是 Si—Si 键的断开和硅基团的形成。在聚(二有机基团)硅烷中,Si—Si 键的平均键能为 210-250kJ·mol^{-1},比 Si—C 键(250-335kJ·mol^{-1})弱,因此优先断开。假设随后硅基团重排,形成甲撑基团≡Si—CH_2,它最后重新键合形成基于 Si—CH_2—Si 结构单元的聚碳硅烷(Yajima 等,1978b;Yajima,1985)

$$-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2- \xrightarrow{350℃/1\,d} -Si(CH_3)(H_3C)-CH_2-Si(H)(CH_3)- \qquad \text{方程式 1}$$

$$-(CH_3)_2Si-(CH_3)_2Si-(CH_3)_2Si-(CH_3)_2Si- \xrightarrow{\Delta}$$
$$-(CH_3)_2Si\cdot\ {-CH_3Si(CH_2\cdot)}+H-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2- \longrightarrow$$
$$-(CH_3)_2Si-CH_3SiH-CH_2-(CH_3)_2Si-(CH_3)_2Si-$$

Si—H 基团的形成也可以看作是将 CH_2 基团镶嵌入 Si—Si 键中。这已被用于描述六甲基二硅烷和三硅环戊二烯的热解(Davidson 和 Eaborn,1974;Fritz 和 Grunert,1976;Davidson 等,1982)。H_2,CH_4 和更高的碳氢化合物的排出也可以根据官能团机理来解释。实验还表明线状聚硅烷链可以进行交联(Okamura,1987)。含苯基聚硅烷分解时较高的

1) 1ppm=1×10^{-6},下同。——译者注

SiC 产率可以理解为其苯基团较易释出，并随后发生氢萃取并重组形成聚碳硅烷(Carlsson 等，1990)，见方程式 2。

然而，如考虑到相关的键能，则反应似乎不太可能通过形成甲撑基团[$\equiv Si-CH_2\cdot$，(Cotton 和 Wilkinson，1980)]来进行。

- $D_{Si-Si}=210-250kJ\cdot mol^{-1}$；
- $D_{CH2-H}=416kJ\cdot mol^{-1}$；
- $D_{Si-H}=323kJ\cdot mol^{-1}$。

· p. 19 ·

$$-CH_3Siph-CH_3Siph- \longrightarrow -CH_3Siph-CH_3Si- + ph\cdot \xrightarrow{\text{Polysilane}}$$

$$-(CH_2Siph-CH_3Siph- + C_6H_6 \xrightarrow{\text{Recombination}} -\underset{CH_3}{\overset{ph}{Si}}-\overset{CH_3}{Si}-CH_2-\overset{ph}{Si}-\underset{CH_3}{\overset{ph}{Si}}- \qquad \text{方程式 2}$$

因此另一种可能性是根据(11-13)式从 PMPS 中去除二甲基硅撑[$(CH_3)_2Si:$]或甲基苯基硅撑[$CH_3PhSi:$]，然后重新聚合并镶嵌形成碳硅烷(Atwell 和 Weyenberg，1969)

$$[(CH_3)_2Si]_n \xrightarrow{\Delta T} [(CH_3)_2Si]_{n-1} + (CH_3)_2Si- \qquad (11\text{-}13)$$

Sakurai 等(1969)的研究也支持这一硅撑机理，他们观察到在五甲基二硅烷热解时形成了高的聚(甲基)硅烷。虽然由热解反应形成的很多低分子量碳硅烷的结构已被(Fritz)阐明，但是我们对高分子量碳硅烷的结构仍然几乎一无所知。

11.3.2.3 聚(甲基苯基)硅烷的分子量分布分析

随着温度升高，交联量增多，分子量分布偏移。图 11-9 示出在不同温度下热处理的材料的凝胶渗透色谱(GPC)分析结果。可以看出它们与未处理的样品有下列差别：

(1) PMPS B 呈双峰分布，在相对分子质量 350g/mol 处的窄峰对应于环十二甲基环己硅烷([$Si(CH_3)_2]_6$)。在其旁边，在 3500g/mol 处有一宽峰。最高的分子量在 65 000g/mol 左右。

(2) PMPS B 在 350℃热处理一天后，发现由于解聚过程其高分子量含量降低，因此在 350g/mol 处的峰现在只成为高分子量区间峰的一个肩突。

(3) 在 450℃热处理一天的聚硅烷的分子量分布与 350℃热处理后相似。

· p. 20 ·

(4) 在 500℃热处理 7h，发现分子量强烈地增加，又导致了双峰分布，然而这次高分子量

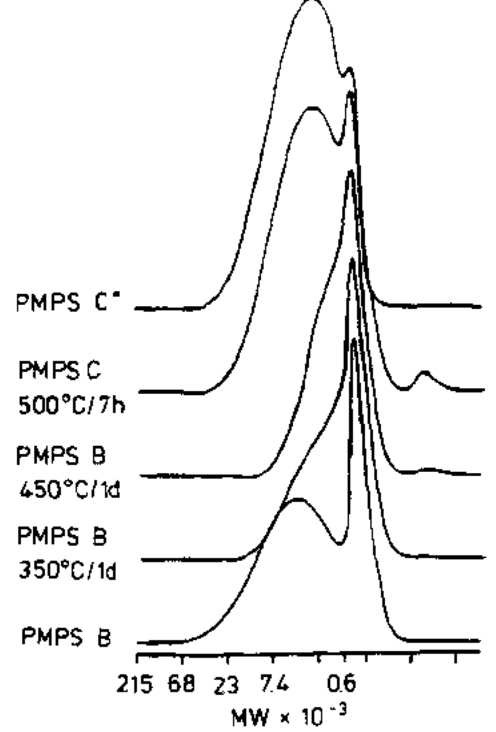


图 11-9 聚(甲基苯基)硅烷 PMPS B、PMPS C 和 PMPS C* 的分子量分布分析(GPC)。所示分子量是相对于聚苯乙烯的

的含量增高了。最高分子量约为 50 000g/mol。

(5) 在 10^{-3}Torr 真空下蒸馏可以进一步提高高分子量的含量，同时降低在 350g/mol 处的峰的强度。

11.3.3 含硼聚(有机基团)硅烷的合成

新的含硼聚硅烷的合成具有下列意义：

• 用于制备具有烧结活性的含硼 SiC 粉末。由于硼的分布达到分子水平，含硼聚硅烷是 SiC 的前驱体，在热解时形成纳米级弥散的碳化硼；碳化硼(B_4C)在 SiC 粉末坯体中起烧结助剂作用(Schwetz 和 Lipp，1980)。在这种材料中由于扩散距离短，因此烧结中很重要的扩散过程进行得更快。

• 用于在传统的 SiC 粉末表面上涂上一层均匀的 B_4C 前驱体涂层。含硼聚硅烷还可用作 Si 粉末注射成型的结合剂。颗粒表面上的聚硅烷作为结合剂，也可作为烧结助剂，因为在热解时它分解成均匀分布 SiC，C 和 B_4C。

• 用于调整聚合物的性质如 T_g(玻璃化或软化转化温度)、粘度或陶瓷产率。

因此，我们研究了含乙烯基聚硅烷的硼化以及适当的单体的聚合反应以形成含硼硅聚合物。目前还没有专门研究是否硅聚化物可以硼化，是否含硼前驱体可以热解形成含硼陶瓷的报道。

11.3.3.1 聚(甲基乙烯基)硅烷的硼化

在过去，含硼聚硅烷只能通过二氯有机基团硅烷和二氯有机基团硼烷与碱金属在对质子有惰性的溶剂中反应合成(Riccifiello 等，1987)，这一方法可以生成含 Si-B-Si 链的聚合物。特别是为了能够控制聚合物的性质，人们在寻找新的合成方法。可溶的聚硅烷可以用作初始材料，它可以在其活性侧基团处进行化学改性。例如乙烯基可以被硼烷硼化，被证明是一种合适的活性侧基团。

• p. 21 •

二氯乙烯基硅烷氢硅化后用 $LiAlH_4$ 还原 Cl 基，形成乙撑桥联的聚(有机基团)硅烷(Boury 等，1990)，这一工艺要求合成出具有完整乙烯基的聚硅烷。这已通过二氯二甲基硅烷和二氯甲基乙烯基硅烷与钠反应(Schilling，1986)做到。然而，如果使用 Na/K 合金，则除了可以脱氯以外还损害了乙烯基，结果在甲苯中有氯三甲基硅烷和钾存在下三甲基乙烯基硅烷反应形成三(三甲基硅基)乙烷。而采用钠则不会发生类似的反应(Schilling，1986)。因此可知，在钾存在时以乙烯基团的硅化为主，脱氯为辅。二氯甲基乙烯基和二氯二甲基硅烷 1∶1 摩尔比，在 100℃ 甲苯和 THF 混合溶剂中，在有氯三甲基硅烷存在时与钠反应形成可溶的直链状-聚[(二甲基硅)-(甲基乙烯基硅)](PVS)，产率为 84%。

在 THF 中的 PVS 溶液与 THF-硼反应(参见方程式 3)或与二甲基硫-硼烷复合体在室温下反应形成含硼聚硅烷。红外和 ^{13}C-NMR 谱分别发现 3 050cm^{-1}和 $\delta=131$ppm 处的乙烯基 C—H 的振动相对强度明显减弱。类似树脂的硼化产物的粘度比类似油的 PVS 高，可以拉成纤维。PVS 通过乙烯基交联还可以使其分子量分布偏移，从 PVS 的 988g/mol 移向硼化 PVS 的 1464g/mol(参见表 11-6 的 GPC 数据)

$$\left[RSi—CH=CH_2 \right]_n \xrightarrow{THF \cdot BH_3} \left[RSi—CH_2—CH_2—B \right]_n \quad \text{方程式 3}$$

通过控制 PVS 中的乙烯基的含量可以控制硼化时的交联量从而也可以影响聚合物的性质。高度交联的，不熔融的含硼聚硅烷的合成还可用于聚合物粉末坯体的固相热解（参见 11.3 节）。原位形成的 B_4C 可以作为 1000℃以上温度下的烧结助剂，可以减小气孔率从而增加烧结密度。

表 11-6 聚(甲基乙烯基)硅烷(PVS)硼化时分子量分布的变化

分子量	PVS	水硼化 PVS
M_n 分子量的数量平均值(g/mol)	988	1464
M_w 分子量的重量平均值(g/mol)	5538	23664
M_{cf} 分子量的离心平均值(g/mol)	50371	574181
最高分子量(g/mol)	314420	5060468

11.3.3.2 三[(二氯甲基硅)乙基]硼烷缩聚形成含硼硅聚合物

制备含硼硅聚合物的另一种可能性是采用三[(二氯甲基硅)乙基]硼烷作为单体初始材料。这一材料最早由 Mikhailev 和 Aronovich(1960)合成出来，被 Jones 和 Lim(1976)作为媒介物用于氧化质子迁移法生产酒精。

二氯甲基乙烯基硅烷与 THF 硼烷反应(11-14 式)产生立体异构体的混合物

$$3H_2C=CH—SiCl_2—CH_3+THF \cdot BH_3$$

$$\longrightarrow B[CH(CH_3)—SiCl_2—CH_3]_{3-x}[CH_2—CH_2—SiCl_2—CH_3]_x \tag{11-14}$$

· p. 22 ·

除了 BH_3 添加在 β 位[反 Markovnikov 加成，(11-16)式]以外，硼化趋于发生在 α 位，形成手性中心[(11-15)式]

$$CH_3—Cl_2Si—CH(CH_3)—B \quad (\alpha\text{产物}) \tag{11-15}$$

$$CH_3—Cl_2Si—CH_2—CH_2—B \quad (\beta\text{产物}) \tag{11-16}$$

三[(二氯甲基硅)乙基]硼烷可以以数种方法转化为新的有机元素聚合物。与水反应形成含硼硅氧烷，与氨反应生成相应的硅氮烷，而与 Na/K 合金反应生成含硼聚硅烷。这些聚合物在 1100℃以上氩气中热解形成陶瓷材料的产率为 62wt%－70wt%，其 X 射线无定形陶瓷产物的元素分析得出下列经验结构式：

· $B[CH(CH_3)—Si(Cl_2)—CH_3]_{3-x}[CH_2—CH_2—Si(Cl_2)—CH_3]_x$ 与水在 THF 中交联后在 1100℃氩气中热解得到 $Si_{2.8}C_{5.1}O_{4.8}B_{1.0}$；

· $B[CH(CH_3)—Si(Cl_2)—CH_3]_{3-x}[CH_2—CH_2—Si(Cl_2)—CH_3]_x$ 与 NH_3 在 THF 中交联后在 1100℃氩气热解得到 $Si_{3.0}C_{4.3}N_{2.0}B_{1.0}O_{0.4}$。

元素分析表明初始材料中 Si/B 的原子比保留到反应产物中。在这种情况下没有发现硼化时有硼的损失，而在有些反应中有这种现象(Elschenbroich 和 Salzer，1989)。与水和氨反应交联的聚合物材料可以拉制成纤维，热解后形成如上组成的陶瓷纤维。

图 11-10 示出一种由氨交联的三[二氯甲基硅]乙基硼烷制备的 Si-B-C-N 陶瓷纤维的 SEM 照片，在 SEM 中的波长散射 X 射线分析(WDX)表明该种陶瓷材料是均匀的。图 11-11 示出采用硼烷化合物单体制备新的有机元素聚合物的各种可能的反应。

· p. 23 ·

11.3.4 由聚(甲基苯基)硅烷制备的陶瓷材料的 X 射线研究

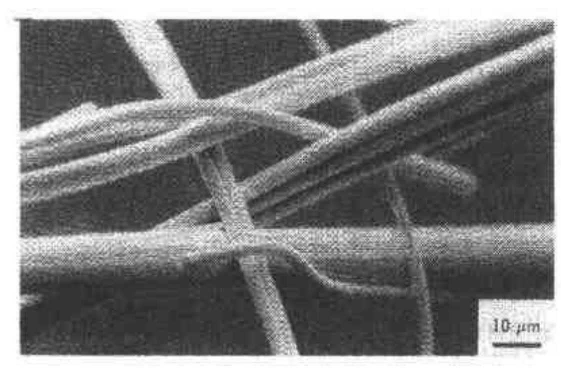


图 11-10 三[(二氯甲基硅)乙基]硼烷铵化产物制备的聚合物纤维在 1100℃氩气中热解形成的 Si-C-N-B 陶瓷纤维

纯聚(甲基苯基)硅烷 PMPS C* 的热解由于出现过渡熔融因此通常形成泡沫状 SiC_2 陶瓷产物。在热解产物的表面,形成蜂窝状结构并贯穿到体材料中形成多孔网络通道,使热解过程中产生的气体排出。如此高气孔率的材料可以用作抗化学腐蚀的过滤材料或催化剂。只有在 1200℃以上,即高于其热解温度时才可以通过 X 射线衍射检测出结晶性。

$$SiC_{1+x} \xrightarrow{\geqslant 1200^\circ C} \beta\text{-SiC} + x\text{C} \qquad (11\text{-}17)$$

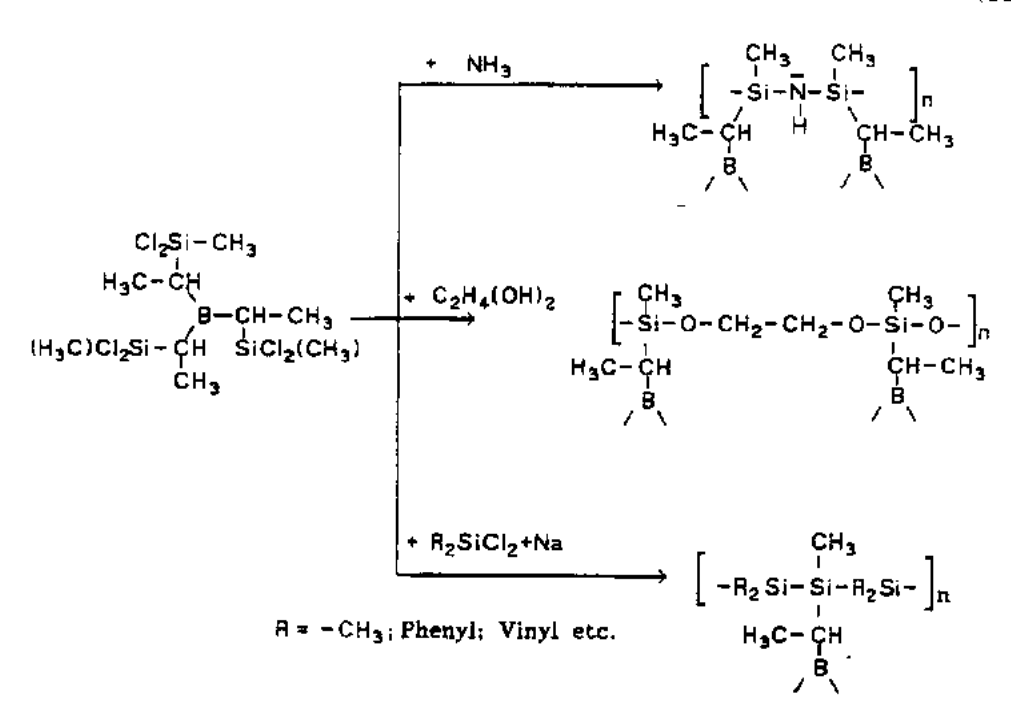


图 11-11 由三[(二氯甲基硅)乙基]硼烷合成硅基聚合物的可能性

• p. 24 •

然而用透射电子显微镜(TEM)分析表明在 1000℃热解产物的无定形基体中有一些微晶粒,根据电子衍射结果可以得知这些小晶粒为 β-SiC。另外还可以发现由含氧杂质(PMPS C* 中含 2wt%－3wt%的氧)形成的 β 方石英微晶粒。图 11-12 示出在 1000℃氩气中热解和在不同温度下热处理的 PMPS C* 的 X 射线粉末衍射结果。在 1250℃热处理的热解产物呈现出一些宽的 X 射线衍射峰,在更高温度下热处理后这些峰会变窄,属于立方 SiC 相(β-SiC)。在不同温度下热处理后的晶粒尺寸可以根据 β-SiC(100)衍射峰(2θ=35.61°)的宽度用 Scherrer 公式进行估算(Cullity,1956)

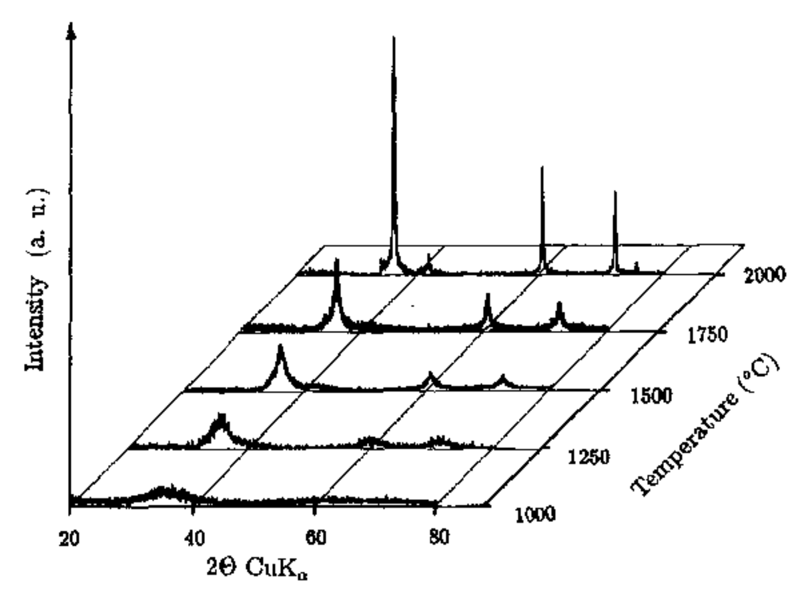


图 11-12　在 1000℃热解 2 小时并在氩气中不同温度下热处理的 PMPS C^* 的 X 射线衍射图谱，所有的峰均属 β-SiC

$$\beta = \frac{K\lambda}{h\cos\theta} \tag{11-18}$$

式中，K 为常数，对于立方晶系材料其值为 1.08，λ 为 X 射线的波长（$\lambda_{Cu\ k\alpha}$＝154.18pm），h 为晶粒尺寸，θ 为衍射角，β 为衍射峰的积分宽度。

图 11-13 示出不同温度下保温 1h 的热处理对晶粒尺寸的影响。平均晶粒尺寸从 1250℃的≤10nm 增加到 2000℃下的 45nm。在 1750℃热处理后典型的平均晶粒尺寸为 15nm。如表 11-7 所示，用 X 射线技术检测不出材料中有多余的自由碳，甚至于在高至 2200℃温度下热处理后仍检测不出。意外的是 β-SiC 向 α-SiC 的转化直到 2200℃才开始，而通常这一过程在约 2100℃即开始（Williams 等，1985）。

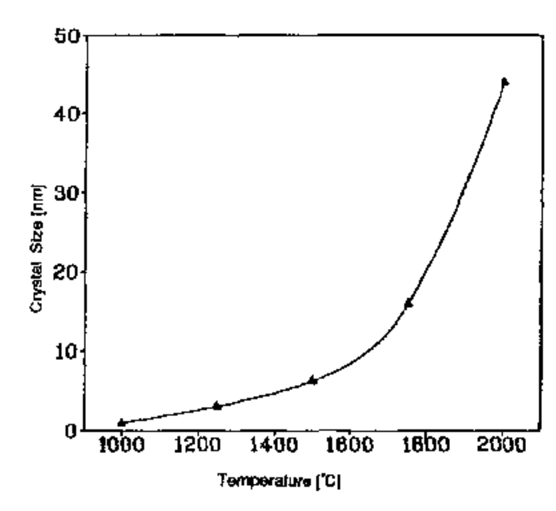


图 11-13　在氩气中恒温 1h 后热解的 PMPS C^* 的平均晶粒尺寸与热处理温度的关系

表 11-7　由 PMPS C^* 在氩气中不同热解温度下制备的陶瓷材料的化学分析及其 SiC 含量

温度（℃）	组成（wt%）		SiC 含量（wt%）（分子组成）
	Si	C	
1000	52.4	45.3	75（$SiC_{2.0}$）
1250	49.9	49.7	71（$SiC_{2.3}$）
1500	49.7	49.9	71（$SiC_{2.4}$）
2000	49.1	49.5	70（$SiC_{2.4}$）

在 2000℃下结晶化的 SiC_2 材料具有超细的晶粒和极窄的晶粒尺寸分布（图 11-3），这说明从原理上采用固相热解法制备纳米晶 SiC 陶瓷是可行的。相反，传统粉末冶金方法不

能制备类似的 SiC 材料，因为其初始粉末直径 d_{50} 为 0.3－0.4μm，且必须在更高的温度下烧结。

热解产物的元素分析表明在 SiC 中存在大量的过剩碳(25wt％－30wt％)(表 11-7)。这一过剩量随着热处理温度升高而增加，因为部分与氧结合的硅以 SiO 形式排出，这一过程也可以用质谱进行跟踪(表 11-4)。

• p. 25 •

在 1000℃由 PMPS C* 得到的热解产物不加添加剂便可以在 2200℃、62MPa 压力下，热压烧结制成 SiC 基陶瓷体，其相对密度约为 82％。其体密度计算值(75wt％SiC，25wt％C)为 2.87g/cm^3。X 射线粉末衍射谱表明只有 β-SiC 相存在；在这些条件下也没有象预料的那样转化为高温稳定相 α-SiC。过剩的碳对 β-SiC 相稳定的作用程度问题还需进一步的研究。

11.3.5 在 Si_3N_4 和 B_4C 复合材料中原位形成 SiC 弥散相

要制备一种具有一定机械和物理性能的新材料对于材料学家来说是一很大的挑战。一种途径是将数种材料的性能结合于一种结构中。氮化硅(Si_3N_4)具有高强度和良好的抗热震性，而碳化硅(SiC)则具有更高的硬度和更优良的抗氧化和抗蠕变性。因此可以期望将这两种材料结合在一起(Si_3N_4/SiC 复合材料)会具有较两种单一材料更优异的性能。

众所周知，在用传统粉末冶金方法制备 Si_3N_4/SiC 复合材料烧结时，Si_3N_4 晶粒的生长速度被降低(Greil 等，1987)。这些复合材料还具有更高的断裂强度(Greil 等，1987；Sawaguchi 等，1991)。Lange(1973)报道断裂韧性随 SiC 含量增加而提高。

先前，Si_3N_4 和 SiC 粉末只有通过热压才能得以充分致密化(Lange，1973)。SiC 含量高的 Si_3N_4 材料的无压烧结很困难，因为 Si_3N_4 和 SiC 颗粒在同一温度下其烧结行为相差很远(Raj 等，1984；Bordia 等，1988)。由于 Si_3N_4 基体致密化快得多，不烧结的 SiC 颗粒便受到应力，并导致微裂纹形成(Raj 和 Bordia，1984；Bordia 和 Raj，1988)。

在不烧结的 SiC 和基体的界面上出现径向应力 σ_r 和周向应力 σ_t(Timoshenko 和 Goodier，1970；Bordia 和 Raj，1988)。在基体中第二相上形成的切应力 σ_t 可以导致裂纹形成，结果使烧结密度低、机械性能差。

制备具有一定机械和物理性能的复合材料的可重复及其可靠性在很大程度上取决于弥散相的分布均匀性。用传统粉末冶金工艺制备的复合材料常常在其基体中形成团聚体，由于这个原因我们研究了通过基体粉末/聚硅烷混合物热解来原位形成 SiC 颗粒以改善在 Si_3N_4 和 B_4C 体材料中 SiC 弥散相的均匀性(Riedel 等，1989c；Riedel，1993)。烷基/芳基取代的聚硅烷或聚碳硅烷热解可以生成很细的 β-SiC 晶粒，根据热处理时间长短和最终温度不同，其颗粒尺寸在 10—100nm 之间。纳米晶 SiC 相的均匀分布会提高致密化的均匀性及烧结活性。

11.4 由聚(有机基团)硅氮烷制备 Si-N 陶瓷

• p. 26 •

$(Si_6N_2)_n$ 和 Si_3N_4 是已知仅有的二元硅氮化合物。与 Si_3N_4 中＋4 硅的氧化态不同，

(Si_6N_2)，结构中的 Si—Si 键使硅处于低的氧化态(+1)(Hengge,1962)。近年来人们对氮化硅(Si_3N_4)作为人工合成陶瓷材料的应用进行了大量研究(Boberski 等,1989)。Si_3N_4 具有优异的机械性能(即使在高温下也具有高强度)、优良的抗热震性[其热膨胀系数仅为$(2.9-3.6)\times10^{-6}℃^{-1}$]，以及由 SiO_2 层保护作用所致的良好的抗氧化性和低的密度($\rho_{Si_3N_4}=3.2g/cm^3$)，因此它具有广阔的应用前景，尤其是在汽车及汽轮机结构方面有巨大的潜力。

在本丛书第 11 卷(第 3.3 节)中对氮化硅致密材料的结构、生产技术及制备工艺作了综合讨论。

制备氮化硅基陶瓷的另一种方法是聚硅氮烷的高温裂解。本节在简要概括用于制备聚硅氮烷的合成方法后将讨论这些材料的高温裂解形成 Si-N 基陶瓷以及材料的表征。

11.4.1 聚(有机基团)硅氮烷 合成与性能

通常 Si—N 化合物是由≡Si—Cl 和＝N—H 基团反应制得的。Si—N 化合物中 d_π-p_π 相互作用使得键长变短，键次变高，正如在 Si—N 单键中所预期的那样。Si 原子受到保护而不受亲核袭击。其结果使这些化合物对于水解而言相对稳定。例如三硅胺可以在强碱中长期加热而不分解(Wannagat,1964)。Si—N 化合物较易与 Lewis 酸反应，使自由电子对偏向 N 一边。Lewis 酸与 Si—N 化合物的加合物大多可以在室温以下就溶解，并特别易于水解，因为此时 d_π-p_π 相互作用被扼制，而硅此时易于受亲核袭击。关于 Si—N 分子化合物合成和性质的综合介绍可参见文献(Wannagat,1964)。

最早报道 Si—N 聚合物合成的文献是由 Chantrell 和 Popper(1965)及 Cheronis(1951)发表的。Verbeek(1974)报道了通过烷基氯硅烷$(CH_3)_xSiCl_{4-x}$与烷基胺如 CH_3NH_2 的反应合成聚硅氮烷。含有二氯-和三氯硅烷的反应混合物随后在 520℃或 650℃热处理形成类似树脂的聚硅氮烷，其确切组成到今天仍未确定。

在 Dow Corning 公司开发的工艺过程中，六甲基二硅氮烷与三氯硅烷反应生成一种高度交联的含氯氢化聚硅氮烷(HPZ)(Legrow 等,1987;Lipowitz 等,1986)。

在溶液中烷基二氯和二烷基二氯硅烷与氨反应的主要产物是环齐聚硅氮烷，其通式为$[R_1R_2SiNH]_n(n=3,4)$。但是这些齐聚合物材料不能被热解，由于其分子量低，故在加热时便挥发，因而这些低聚硅氮烷必须再反应形成高分子产物。对于甲基二氯硅烷与氨反应所得到的齐聚合物$[CH_3SiHNH]_n$，可以采用如 KH 那样的强碱使其再聚合(Seyferth 和 Wiseman,1984)，参见方程式 4。KH 可使 H_2 催化脱出。目前不知道齐聚硅氮烷在何种程度形成 Si═N 双键，也不知是否因环式聚合而发生交联。

·p.27·

$$4RSiHCl_2 \xrightarrow{NH_3} [RSiHNH]_4 \xrightarrow{KH/-H_2} \cdots \quad /R=CH_3$$

方程式 4

$$\text{环状}(R_2Si)\text{-}(HN)(NH)\text{-}Si(R_2)\text{-}N(SiR_3)\text{-}Si(R_2) \xrightarrow[2)\,2R_2SiF_2]{1)\,2n-BuLi} R_3Si\text{—}N(SiR_2)_2N\text{—}SiR_2\text{—}N(SiR_2)_2N\text{—}SiR_2\text{—}N(SiR_2)_2N\text{—}SiR_3 \quad /R = CH_3$$

方程式 5

过渡金属催化剂可以被用来促进环齐聚硅氮烷的开环聚合(Blum 等,1989)

$$x[R_2SiNH]_n \xrightarrow{Ru_3(CO)_{12}} [R_2SiNH]_m \tag{11-19}$$

这些催化剂可被用于有机基团硅烷($R'R''SiH_2$)与氨的脱氢偶联反应(Blum 等,1989)

$$R_2SiH_2 - R'NH_2 \xrightarrow{Ru_3(CO)_{12}} \frac{1}{n}[R_2SiNRM']_n + 2H_2 \tag{11-20}$$

Clegg 等(1980)报道了正三甲基硅氮烷与丁基锂反应,随后与二氟二甲基硅烷反应(方程式 5),其结果去掉 LiF,生成一种由三组硅撑桥连的四元环构成的链状分子。这些 SiN 化合物可以在氨气中以固相或气相形式热解形成 Si-N 陶瓷粉末(Werner 等,1991)。

Hoechst 公司已开发出多种合成新聚硅氮烷的方法,它们主要基于烷基取代氯硅烷与氨的反应,并随后使环齐聚(烷基氢化)硅氮烷与烷基二氯氢化硅烷进行交联(Gerdau 等,1989),参见方程式 6。副产品包括烷基氯硅烷如 R_xSiHCl_{3-x}和 R_xSiCl_{4-x}。HCl,H_2 和 NH_4Cl,均从反应混合

$$[CH_3SiHNH]_n + CH_3SiHCl_2 \xrightarrow{30-300\,^\circ C} \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{—Si—N—} \\ | \quad\ | \\ H \end{array}\right]_a \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{—Si—N—} \\ | \quad\ | \\ \text{N—} \\ | \\ \text{—Si—} \\ | \end{array}\right]_b \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{—Si—N—} \\ | \quad\ | \\ Cl \end{array}\right]_c$$

方程式 6

• p. 28 •

物中蒸发或挥发而出。下面要讨论的从聚硅氮烷到含 Si 陶瓷转化的研究便是根据 Hoechst 公司实验室产品进行的。

11.4.2 由聚硅氮烷制备的 Si-C-N 陶瓷的合成和表征

在氮气和氩气气氛中热解聚硅氮烷可以获得含 Si,C 和 N 的 X 射线无定形陶瓷粉末(碳氮化硅)。而在氨气中热分解则产生纯氮化硅。因而可以从碳氮化物初始粉末开始通过液相烧结并伴有结晶化过程得到 Si_3N_4/SiC 复合材料(Riedel 等,1989a)。

11.4.2.1 所采用的聚(有机基团)硅氮烷

在制备 Si 基陶瓷时采用下列聚合物初始材料:

- 聚(氢化甲基)硅氮烷:$[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}$;
- 聚(氢化氯)硅氮烷,其结构示于方程式 7。

式中,R 通常为甲基,$a+b+c$ 摩尔百分比数之和为 1。a,b,c 摩尔百分比由元素分析和[1]H-

NMR 谱确定。随着烷基二氯硅烷与齐硅氮烷比值增高，b 和 c 的含量也增加。c 的摩尔百分数最好在 0.3－0.6 之间(Gerdau 等，1989)。

11.4.2.2 聚(氢化甲基)硅氮烷的表征和热解

对聚(氢化甲基)硅氮烷$[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}$的表征和热解行为的研究采用质谱和热重分析。图 11-14 示出该化合物的 EI 质谱。可以看到 m/e 分别为 57，58，59 的对称峰，这些峰分别对应于该化合物的单体结构单元，如$[CH_3SiN]$，$m/e=59$；$[CH_3SiHNH]$，$m/e=57$。

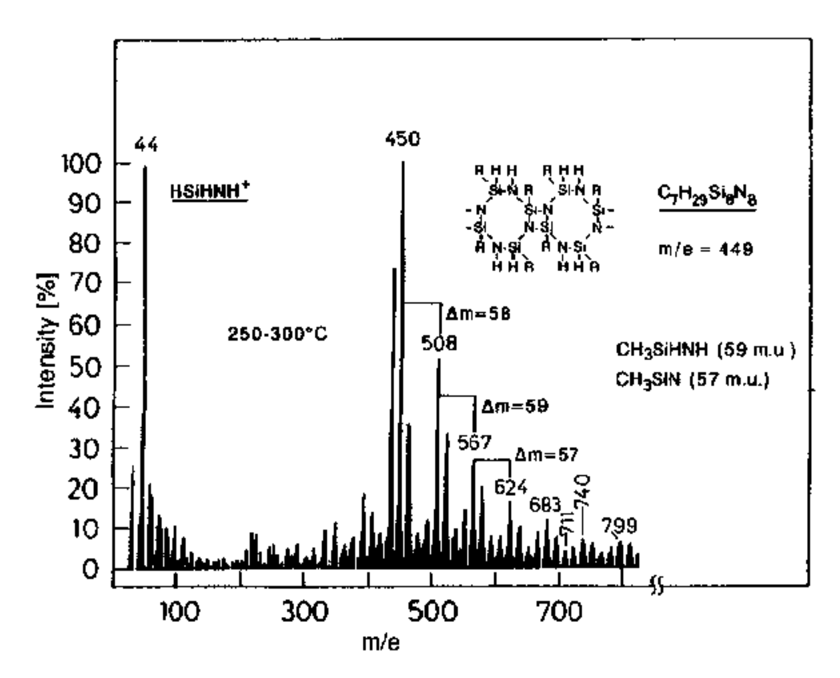


图 11-14　$[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}$在 70eV 下的电子离子质谱，试样温度为 250～300℃

所检测的最高质量在约 $m/e=1000$，相对峰强度为 100%的峰对应于 $HSiNH^+$，其 $m/e=44$。在高分辨率下可以获得 $m/e=73$，499 和 463 几个峰。$m/e=73$ 对应于$(CH_3)_3Si^+$。峰强度分别为 77 和 25%的 $m/e=449$ 和 463 两个峰的准确质量为 449.0672(计算值 449.06693)和 463.0415(计算值：463.04079)，这表明有 $C_7H_{29}Si_8H_8$ 即$[CH_3SiHNH]_4[(CH_4SiH)_4\text{-}15]^+$和 $C_7H_{29}Si_9N_7$ 的存在。根据这点可以假设在聚(氢化甲基)硅氮烷$[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}$中存在如方程式 8 所示的结构单元。

• p. 29 •

$$\left[-\underset{H}{\overset{R}{Si}}-N-\right]_a \left[\begin{matrix}R' & \\ -Si- & N- \\ | & | \\ N- & \\ | & \\ -Si- & \end{matrix}\right]_b \left[-\underset{Cl}{\overset{R''}{Si}}-N-\right]_c$$

方程式 7

/R=CH₃；$m/e=449$

方程式 8

热重分析表明聚(氢化甲基)硅氮烷在600℃静态的氮气气氛下或在560℃高真空下热分解最快。在室温到400℃之间,於100和350℃产生两个失重峰,分别对应于低分子量结构单元的挥发,超过850℃便很少出现失重。在1000℃下于真空中和氮气气氛下热解的陶瓷转化率分别为81.5%和90%。图11-15示出在氮气下样品热解的失重曲线。

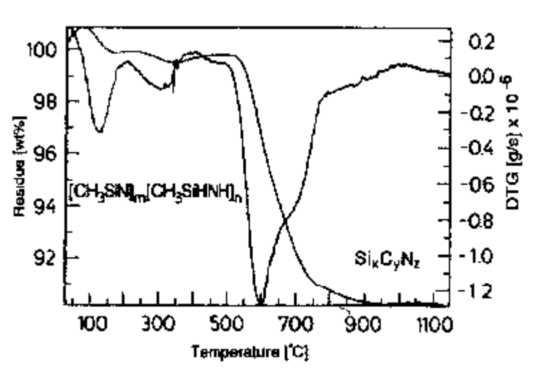


图11-15 在静态氮气下聚(氢化甲基)硅氮烷 $[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}$的热重分析曲线

表11-8中列出在不同温度区间观察的质量所对应的结构。热重分析与质谱结合可以对不同温度下热解所放出的气体进行定性分析。图11-16示出在$m/e=2$到$m/e=28$间不同质量离子流对温度的依赖关系。在400-700℃,大部分CH_4放出了(最高失重在525℃),但H_2的释放发生于较宽的温度范围(最大在500和700℃)。除了在$m/e=16$处观察的甲烷的分子离子以外,在$m/e=15$和$m/e=14$处也观察到具有预期强度的这种离子(Kienitz,1968)。

在相同的温度区间也观察到$m/e=17$的峰(图11-16),这说明CH_5^+离子的存在。CH_5^+离子存在于CH_4/H_2混合物中已被Sefcik等(1974)和Tal'rose与Lyubimova(1952)用质谱法所证实。$m/e=17$的峰也可以看作是$^{13}CH_4$和NH_3。甲烷和氢的离子流峰强度最高,其它的离子(表11-8)的强度明显偏低。因此聚(氢化甲基)硅氮烷的热分解可以以简单的形式表示为

· p. 30 ·

$$[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6} \xrightarrow{1000℃/N_2} Si_xC_yN_z + CH_4 + H_2 \quad (11\text{-}21)$$

表11-8 在不同温度区间内聚(氢化甲基)硅氮烷 $[[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}]$的一部分EI质谱(70eV)

温度间隔(℃)	m/e	测定结果
25—200	16—18	H_2O,NH_3
	56	$[CH_3SiN]$-H
	73	THF+H(solvent)或CH_3SiH-$NHCH_3$
250—325	14—17	NH_3
	31	CH_3NH_2,CH_2OH(from THF)
270—450	56,73	$[CH_3SiN]$-H,CH_3SiH-$NHCH_3$
350—525	59,73	CH_3SiHNH,CH_3SiH-$NHCH_3$
375—750	12—17	CH_4·NH_3
200—900	2	H_2
700—900	56	$[CH_3SiN]$-H

11.4.2.3 碳氮化硅的表征

根据(11-21)式,可看出在1000℃N_2或Ar下获得的黑色X射线无定形热解产物是$Si_xC_yN_z$(碳氮化硅)。元素分析表明,聚(氢化甲基)硅氮烷热解生成的碳氮化硅含58.9wt%Si,12.6wt%C和26.8wt%N,其分子式为$Si_{2.0}N_{1.8}C_{1.0}$,氧含量约为0.5wt%。如果假设所有的氮均以Si_3N_4形式与硅结合,其余的硅以SiC形式存在,则碳氮化硅的成分为:76wt%的Si_3N_4,27wt%的SiC和4wt%的C。由聚(氢化氯)硅氮烷生成的碳氮化硅组成为:57.4wt%的Si,14.2wt%的C和25.2wt%的N,其分子式为:$Si_{1.7}N_{1.5}C_{1.0}$,氧和氯杂质分别为2.4wt%和0.6wt%。

· p. 31 ·

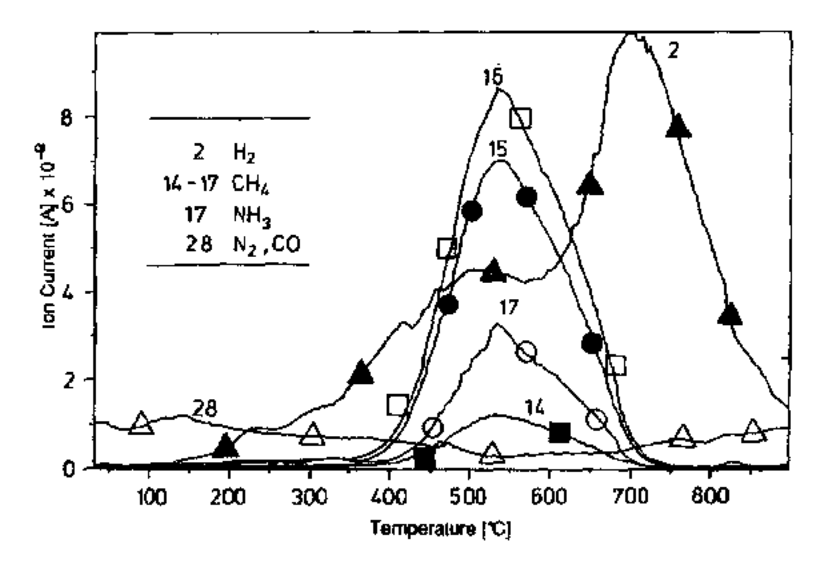


图 11-16 在真空下 70eV 聚(氢化甲基)硅氮烷$[CH_3SiN]_{0.6}$[1]热解时所产生的 m/e=2,14,15,16,17 和 28 的离子流对温度的依赖性

在 1150℃下热处理的聚(氢化甲基)硅氮烷的红外谱表明很强的振动吸收峰分别为 Si-N，1250—720cm^{-1}；Si-C，600—415cm^{-1} 以及 Si-H（2164cm^{-1}）和 C-H（2950-2850cm^{-1}）。由于热解产物的结构变形，多数吸收峰均被宽化。

聚(氢化甲基)硅氮烷的^{29}Si 固态 NMR 谱在 $\delta=-25$ppm 时为一宽的单谱线。在 550℃下热处理会使该信号宽化，并减弱，但峰的化学位移不变。在 850℃下便不再能检测到信号。根据热解产物的电子自旋共振测量得知这一现象是由顺磁性所致。在 1200℃以上时又重新出现该峰，其半峰宽随结晶程度增加而减小，其^{29}Si-NMR 化学偏移在 SiC[(β)=−16ppm，(α)=−24ppm(15R)，−25ppm(6H)，Dando 和 Tadayyoni(1990)]和 Si_3N_4[(α)=−46.8ppm，和−48.9ppm，(β)=−48.7ppm，Carduner 等(1990)]范围内。

在 1000℃下得到的热解产物的电子显微镜分析表明存在一种均匀的无定形固相(图 11-17)。在 20A 的尺度上未检测出无定形或结晶态不均匀区域，图 11-17 所示的无定形 Si-C-N 颗粒的 C 和 N 的分布表明没有发生 C 或 N 的富集。

在 850—1850℃Ar 或 N_2 气氛中由聚(氢化甲基)硅氮烷获得的碳氮化硅的高分辨率 Si(2p)ESCA 测试结果表明既有 Si—C 键又有 Si—N 键，在进行 ESCA 测试之前为了避免放电，将热解产物与铜一起混磨后压成丸状。键能对应于碳氮化硅的 O(1s)[2]电子(531.6eV)。氧的存在是由于聚硅氮烷中杂质以及热解产物在空气中取放所致，氧存在的形式是 SiO_2 和 $SiO_xC_yN_z$(氧碳氮化硅)。

在 850—1850℃下热处理的所有热解产物的 O(1s)键能均在 531.4—531.8eV 间(中值 $n=7$ 为 531.6eV)。SiO_2 中 O(1s)电子键能在 532.3(方石英)到 532.7eV(SiO_2 凝胶)之间变化(Peuckert 和 Greil，1987)，实验所得曲线至少要用四个 Gaussian 分布叠加才能被模拟出来。图11-18示出一个例子，$Si_{1.7}N_{1.5}C_{1.0}$的S(2p)峰，计算的峰值出现在103.2eV，

1)原文误为：$[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiHN]_{0.6}$——译者注。
2)原文误为：0(1s)——译者注。

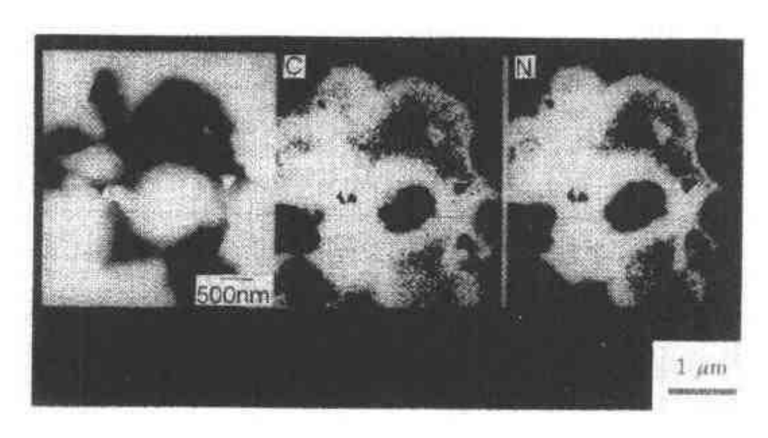


图 11-17 1000℃下由聚(氢化甲基)硅氮烷生成的 $Si_{2.0}N_{1.8}C_{1.0}$的 TEM 明场照片(左)以及 C(中间)和 N(右)元素分布分析

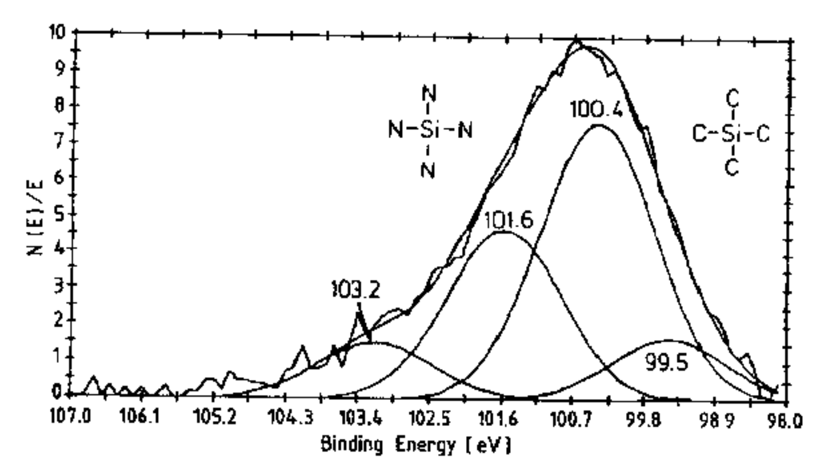


图 11-18 在 1850℃ N_2 下热处理得到的碳氮化硅 $Si_{1.7}N_{1.5}C_{1.5}$的 Si(2p)电子的 XPS 结合能。试验曲线可以由四个 Gaussian(高斯)分布叠加来模拟。101.6eV 的键能属于由四面体 N 原子包围的 Si，99.5eV 的键能属于 Si 与更呈电正性的 C 原子的四面体配位结构

• p. 32 •

101.6eV、100.4eV 和 99.5eV。最高的 103.2eV 峰表明 SiO_4 四面体的存在，即氧杂质的存在。101.6eV 的键能表明 SiN_4 或 $SiN_{4-x}O_x$ 四面体的存在，99.5eV 的键能表明 SiC_4 四面体的存在。纯 Si_3N_4 和 SiC 的 Si(2p)键能分别为 101.1 到 101.7eV 和 99.4eV。$SiN_{4-x}C_x$ 的混合价态在大约 50%的峰面积间强度最高，这与该材料 X 射线无定形结构相吻合。

在 1000℃以上热解的样品的高分辨率 C(1s)谱表明 C—C(284.2eV)，C—N(286.5eV)和 C—Si(282.7eV)键的存在。高分辨率 N(1s)谱表明 N—Si(397.4eV)和 N—C(398.6eV)键的存在，表 11-9 中列出与碳氮化硅中 Si—O 键相关的所有键能数据。

图 11-19 示出 XPS 结合能随热解温度和气氛的变化。在 1000－1850℃温度区间，Si(2p)电子的结合能峰值从 101.8 偏移到 101.1eV。N(1s)电子的结合能从 397.8 移到 396.0eV，C(1s)电子的结合能从 284.2eV 移到 283.3eV。尽管热处理温度很高(1850℃)，但是在 1h 内没有发生结晶化，材料仍为 X 射线无定形。在 1850℃下热处理的热解产物的 C(1s)电子的结合能低(283.3eV)，表明 Si—C 键成分高。Si(2p)，C(1s)和 N(1s)结合能

• p. 33 •

表 11-9　在不同温度下由聚(氢化氯)硅氮烷得到的热解产物($Si_{1.7}N_{1.5}C_{1.0}$)的 Si(2p),N(1s)和 C(1s)电子的 XPS 结合能。表中数据对应于最高峰值。表中还列出 Si_3N_4 和 SiC 的 XPS 结合能的文献数据以作对比

化合物	T(℃)	XPS 结合能[a](eV)		
		Si(2p)	N(1s)	C(1s)
Si_3N_4(非晶态)[b]	1300	101.8	397.6	—
Si_3N_4(晶态)[c]	—	101.1—101.7	397.1　397.5	
SiC[d]	—	99.4	—	282.5
Si_3N_4(非晶态)[e]	1000	102.5	398.4	284.6
$Si_xY_yN_z$	850	101.3	—	284.4
$Si_xY_yN_z$	1000	101.8	397.8	284.2
$Si_xY_yN_z$	1150	100.3	397.5	284.1
$Si_xY_yN_z$	1850	100.1	396.0	283.3

的降低只能解释为在陶瓷固相中存在着电正性的配键对象。初始聚合物材料和热解产物中的 Si—H 和 Si—N 键随着温度及向陶瓷材料的转变增加而分别逐渐地被 Si—C 键所取代,N—H 和 N—C 键被 N—Si 键所取代,C—H 键被 C—Si 键所取代。

从聚(氢化甲基)硅氮烷和聚(氢化氯)硅氮烷热解产物的碳氮化硅的能谱研究、电子显微镜和元素分析表明这些均是新的亚稳材料,其硅原子与碳和氮构成四面体配位结构。这也被诸如 $NSi_{3-x}C_x$ 和 $CSi_{4-x-y}N_xC_y$ 这样的混合键价化合物的存在所证明。

所生成的碳氮化硅为非氧化物玻璃,可以用 $Si_{3+x}N_4C_{x+y}$的通式表示。据此可以推断出其正常的化学配比有如晶结态材料 $Si_3N_4 \cdot xSiC \cdot yC$。因此由下述不同前驱体材料得到的碳氮化硅具有下列克分子组成:

· p. 34 ·

· 由聚(氢化甲基)硅氮烷 $[CH_3SiHNH]_{0.4}[CH_3SiN]_{0.6}$得

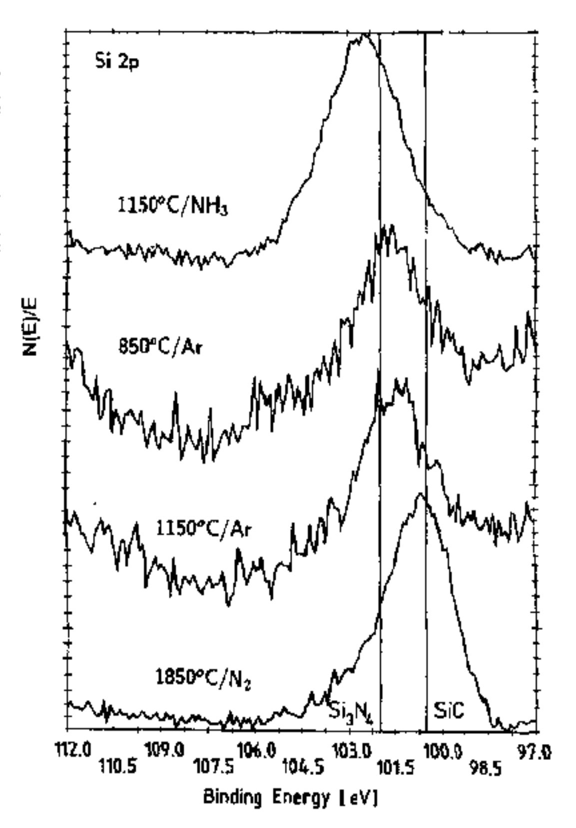


图 11-19　不同温度和气氛下由聚(氢化氯)硅氮烷热解生成的 $Si_{1.7}N_{1.5}C_{1.0}$的 Si(2p)电子(ESCA 谱)的 XPS 结合能。竖线表示纯 Si_3N_4 和 SiC 的 Si(2p)电子的化学偏移

$Si_{2.0}N_{1.8}C_{1.0}=Si_{4.4}N_4C_{2.2}=Si_3N_4+1.40SiC+0.80C$

· 由聚(氢化甲基)硅氮烷$[CH_3SiHNH]_m[(CH_3)_2SiNH]_n$得

$Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}=Si_{4.4}N_4C_{2.6}=Si_3N_4+1.40SiC+1.2C$

· 由聚(氢化氯)硅氮烷得

$Si_{1.7}N_{1.[illegible]}C_{1.[illegible]}=Si_{4.[illegible]}N_4C_{2.6}=Si_3N_4+1.50SiC+1.1C$

· 由聚(甲基乙烯基)硅肼$[-(CH_2=CH)Si(CH_3)-NH-NH-]_n$得

$Si_{1.[illegible]}N_{1.03}C_{[illegible].36}=Si_{5.9}N_4C_{5.3}=Si_3N_4+0.9SiC+4.4C$

11.5 硅基非氧化物陶瓷部件的生产

11.5.1 SiC 和 Si_3N_4 部件的传统生产方法

通常 SiC 和 Si_3N_4 粉末在很高温度下无压力或有压力下(热压和热等静压)致密化形成陶瓷部件。SiC 的烧结温度为 2000－2200℃(Hunold,1989),Si_3N_4 烧结温度为 1600－1950℃(Ziegler 等,1987)。由于其自扩散系数非常低(见表 11-10),SiC 和 Si_3N_4 粉末如果不采用添加剂就不能烧结至高密度(>90%相对密度)。对于 SiC 来说加入单质硼或铝或其化合物如 BN,B_4C,AlN 或 Al_4C_3 等使晶界能降低,从而改变晶界能与表面能之比(Prochazka,1975)。关于 SiC 和 Si_3N_4 部件的传统制备技术的详细讨论参见本丛书第 11 卷(第 3 章、4 章和 10 章)。

表 11-10　SiC 和 Si_3N_4 中 C、N 和 Si 的自扩散系数

元素	材料	温度(℃)	扩散系数(cm^2s^{-1})	参考文献
C	β-SiC(多晶的)	2000	10^{-11}	Hon 和 Davis(1979)
Si	β-SiC(多晶的)	2000	10^{-13}	Hon 和 Davis(1980)
C	α-SiC(单晶)	2000	3×10^{-11}	Hong 和 Davis(1980)
Si	α-SiC(单晶)	2000	5×10^{-14}	Hong 等(1981)
N	α-Si_3N_4	1400	10^{-19}	Ziegler 等(1987)
N	β-Si_3N_4	1400	8×10^{-18}	Ziegler 等(1987)
Si	Si_3N_4	1400	10^{-13}	Ziegler 等(1987)

为了使粉末烧结至高致密度体材料,添加剂的均匀分布是最基本的,这可以通过球磨和沉淀过程来达到。氧化物基烧结添加剂形成玻璃态第二相,由于其相对低的软化温度,它们会影响材料的高温性能。因此,制备不添加烧结助剂的非氧化物硅基陶瓷材料便特别重要。

11.5.2 由聚合物坯体生产硅基陶瓷部件

· p.35 ·

大体积聚合物坯体直接热解形成陶瓷是非常困难的,其原因是在热分解过程中所形成的气态低分子量,在多数情况下由于反应产物的放出会导致起泡和产生裂纹。

Greil 等人(Erny 等,1993)开发的 AFCOP 工艺(活性添充物控制热解)避免了这一问题,它包括活性金属(Ti、CrSi 等)和聚硅氧烷[聚(有机基团)硅倍半氧烷$[RSiO_{1.5}]_n$,其中 R 为烷基和/或烯基]的混合过程。聚合物在热过程或自由基过程中交联起来。采用含完整乙烯基的聚合物可以使得分子通过加聚反应交联而不释放出气体。与此相反,聚合物通过缩聚反应交联会导致像 H_2O 和 NH_3 等低分子量产物释出,从而发生上述的起泡和开裂。

聚合物/金属混合物随后热解形成无裂纹致密材料(Erny 等,1993)。诸如碳氢化合物等气相反应产物和凝聚的碳直接与金属反应形成碳化物和硅酸盐,从而避免形成大量的气体。由于其聚硅氧烷成分,可以形成大量的诸如 SiO_2 和金属氧化物那样的含氧相。在热解过程中形成的氢气必须能够扩散到部件外。

对于由有机聚合物生产纤维来说,气相反应产物的形成并没有什么损害,因为很小的纤维直径(10—100μm)可以使气体通过固相扩散放出,从而避免了热解过程中裂纹和气泡的形成。

11.5.2.1 由有机元素聚合物生产无裂纹致密陶瓷材料

要使有机元素聚合物转化成无裂纹致密陶瓷材料必须满足以下要求:

- 材料在热分解过程中不应熔融以避免形成气泡和裂纹;
- 聚合物坯体应具有开放的多孔结构以使气态反应产物释放出;
- 最大的气孔尺寸应足够小,以保证在裂解以后气孔可以封闭,即在随后高于分解温度的烧结过程中致密化。

总体上说,有三种方法可以采用来形成开放的多孔结构:

(a) 通过冷压或热压不熔聚合物粉末来形成多孔结构。这里聚合物颗粒的尺寸、压力和聚合物的可成型性决定其成型坯体的气孔尺寸和气孔分布。

(b) 通过凝胶工艺制备多孔结构。从溶液形成凝胶时可以形成具有微孔的三维网络结构。气孔率可以受添加剂、聚合时间或溶剂的影响。该方法与溶胶—凝胶工艺生产氧化物块体玻璃和陶瓷相似。

(c) 在高温热解过程中直接形成多孔结构。最好是液态聚合物在热解时产生的气体可以在转化为固相陶瓷之前的初期阶段使坯体产生多孔结构。这里,为了避免形成裂纹需要对气体严格控制使其极缓慢地释放出来。

· p. 36 ·

所有三种工艺方法均受益于放出气体的温度范围宽的优点。然而(a)中所考虑的方法是最成功的。这由近期的实验所证明(Riedel 等,1992),这种工艺在随后的各节中将详细讨论。采用(a)的工艺方法已将聚合物坯体热解转化为致密无裂纹陶瓷。这一工艺有如下特点:

- 避免了陶瓷粉末的高温合成;
- 可以在低温下(800—1200℃)生产致密陶瓷部件;
- 不需要致密化添加剂;
- 可以生产无定形和多晶材料。相对低的温度(约 1000℃)可以首先形成无定形材料,随后可以热处理使其结晶化。这一方法还可用于制备纳米晶材料,该类材料由于具有超塑性等优异性能而被普遍重视,但是采用传统工艺很难制备。

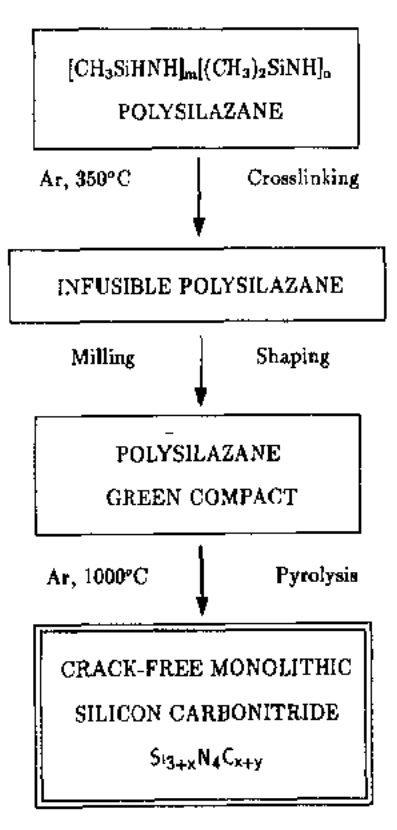


图 11-20 由聚(氢化甲基)硅氮烷制备碳氮化硅块体陶瓷的工艺过程(Reidel 等,1992)

这一工艺过程的主要缺点是其高的收缩率(在硅氮烷中已观察到其线收缩率为 28%,即体积收缩率为 60%)(Reidel 等,1992)。

11.5.2.2 由聚(有机基团)硅氮烷制备硅基陶瓷部件

图 11-20 所示的是由高度交联的聚(有机基团)硅氮烷制备接近致密的块体碳氮化硅($Si_xC_yN_z$)的工艺流程图。作为一种商售聚合物,聚(氢化甲基)硅氮烷 $[CH_3SiHNH]_m$-$[(CH_3)_2SiNH]_n$ 便是一种初始原材料,根据 IUPAC 规则该化合物应被称为联接聚[(甲基硅 μ 氮基)(二甲基硅 μ 氮基)](Donaruma 等,1981)。其结构式纯为经验式,反映了由能谱和分析技术所测定的分子组成。

· p. 37 ·

聚(氢化甲基)硅氮烷是由二氯甲基-和二氯二甲基硅烷与氨反应随后用碱(如 KH)使其交联而制得的(Seyferth 和 Wiseman,1984)。其反应式为

$$CH_3SiHCl_2 + (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{(1)NH_3,(2)KH/CH_3I} [CH_3SiHNH]_m[(CH_3)_2SiNH]_n \tag{11-22}$$

表 11-11 列出所用聚(氢化甲基)硅氮烷的性能。在下一节中将详细讨论由聚合物初始材料生产硅基陶瓷部件的技术。

聚(氢化甲基)硅氮烷

要生产致密块体 Si-C-N 陶瓷,将图 11-20 所示的聚硅氮烷先在 350 C 下热处理。此时发生缩聚反应,放出 H_2 和 NH_3(可以通过质谱仪检测出来)并形成 $N(SiR_2)_3$ 单元

$$[RSiHNH]_m \xrightarrow{350℃} [RSiHNH]_{m-n}[RSiN]_n + nH_2 \tag{11-23}$$

在 250 C 以上温度下,由于交联增多,聚合物的粘度显著增高。当以 5℃/min 升温速度达到最终温度(350 C)时,所有的液相均已固化。在热处理过程中低分子量的成份蒸发放出,总失重增加至 12%。图 11-21 所示的扫描电镜照片表明用此方法制备的交联材料稍有起泡现象。交联使得 Si 聚合物在有机溶剂中的溶解度降低,并具有难熔性。难熔性是使坯体在热解过程中保持其形状的重要要求。因此可以容易地通过热处理或化学处理实现交联的有机元素聚合物便引起人们的极大兴趣。

表 11-11 商售聚(氢化甲基)硅氮烷的某些物理性能

性 能	Poly(hydridomethy)silazane[a]
组成	$[—RSiH—NH—]_m \cdot [—R_2Si—NH—]_n$
	R=CH_3
形态	无色粉末
软化点温度	ca. 120℃
平均分子量	1100—1300
溶剂	甲苯,THF
氧含量(wt%)	0.2(1100 C,N_2)
	1.1(1100 C,Ar)
陶瓷产率(wt%)	69(1000 C,N_2)
	74(1000℃,Ar)

a 聚硅烷 NCP 200,Chisso Corp.,Tokyo,Japan.

热处理的聚合物随后制成粉末，并单向加压或等静压成型为聚合物坯体。用 ZrO_2 球在球磨机中球磨 1h 的聚合物的颗粒尺寸示于图 11-22。尺寸分布为双峰分布，其颗粒尺寸在 ≤0.1—60μm 区间，并在 0.35μm 和 10.5μm 有两个峰。在 640MPa 压力下等静压后聚合物坯体的相对密度为 84%--89%(固相密度设为 1.22g/cm^3)。交联后成型的聚合物的高坯体密度是由于聚硅氮烷在受压时的变形。图 11-23 示出聚合物坯体断裂表面的扫描电子显微镜照片，可以看出颗粒的很高的堆积密度和很平的颗粒接触面。

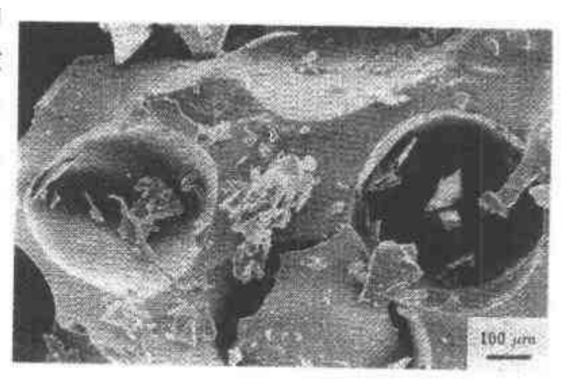


图 11-21 聚(氢化甲基)硅氮烷$[CH_3SiHNH]_m$$[(CH_3)_2SiNH]_n$在 350℃氩气中 3h 热处理后的 SEM 照片

· p. 38 ·

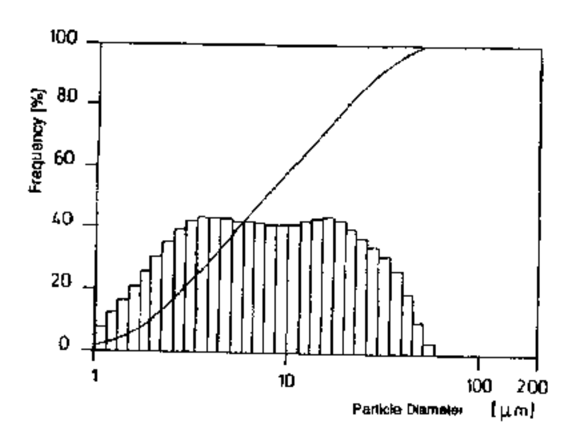


图 11-22 热交联并以氧化锆球球磨后的聚(氢化甲基)硅氮烷粉末的激光散射颗粒分布直立图

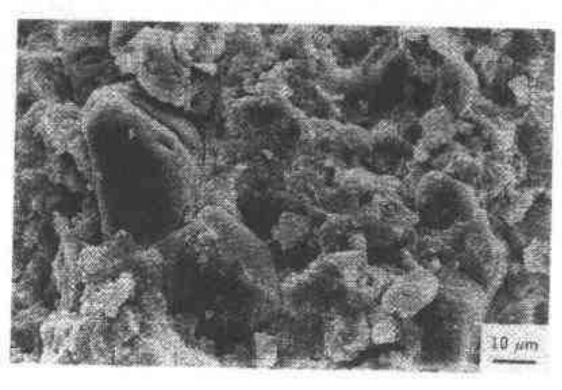


图 11-23 在 640MPa 压力下冷等静压成型的聚(氢化甲基)硅氮烷粉末坯体的断裂表面 SEM 照片(Riedel 等，1992)

该工艺的最后一步是聚合物坯体在高于 500℃的温度下的热分解。在氩气气氛中的热解产生碳氢化合物 CH_4,C_2H_6,C_2H_4 和 C_2H_2 等气相产物。热分析表明在 900℃时分解已完成，在氩气中再升温至 1000℃也不再发生失重。黑色的裂解产物含 57.8wt%的 Si，14.3wt%的 C 和 26.0wt%的 N，其分子组成为 $Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}$或 Si_3N_4 · 1.4SiC · 1.1C。

如果聚(氢化甲基)硅氮烷不是在氩气中而是在氮气中热解则碳氮化硅具有明显高的 C 含量，并含有 7.4wt%的氢，其结构式为 $Si_{1.0}N_{1.1}C_{1.4}H_{4.7}$。通过调节热解气氛可以在很大范围内改变碳氮化硅的碳含量。根据混合法则，在氩气中所得的热解产物纯无定形相和纯结晶相的密度分别为 2.66g/cm^3 和 2.90g/cm^3(Lipowitz 等，1987)。在 1000℃氩气中热解的陶瓷产物的绝对固相密度要低的多，仅为 2.3g/cm^3。这种差异是由于热解产物中(甚至在 1150℃热处理后)含有氢所致。根据 FT-IR 谱的 2850—2950cm^{-1}和 2100—2200cm^{-1}两个振动带探测到，氢以 C—H 和 Si—H 的形式存在，并使无定形网络结构延展。元素分析表明热解产物中氢含量为 0.2wt%。

光电子能谱(ESCA)显微结构分析和透射电子显微镜(TEM)分析(Riedel 等，1995)表明这种由聚(氢化甲基)硅氮烷得到的 X 射线无定形 Si－C－N 材料为单相碳氮化硅，

其 Si 由 C 和 N 按统计规律所包围(参见 11.4.2.3 节)。

· p. 39 ·

由于聚合物坯体具有开口气孔(11%—16%),气相反应产物可以容易地释出。在热解时聚合物颗粒转化为无机非金属固相。在这一过程中根据初始气孔率的不同,坯体将产生20%—28%的线收缩。采用这种工艺制得的陶瓷部件不含裂纹,其相对密度为 92%—94%。这种由热解形成的材料具有耐磨性和高硬度,不能被钢划上痕迹。其较好的机械强度源于热解过程中单个的聚合物颗粒间表面反应所形成的新的共价键。图 11-24 示出所得到的连续三维 $Si_xC_yN_z$ 网络的 SEM 照片。致密的区域内含有最大直径为 10μm 的气孔,但意外的是没有发现裂纹。高倍 SEM 可以观察到无气孔致密颗粒互相结合在一起,而没有第二相存在。没有发现在热处理过程中聚合物颗粒曾出现过渡熔融现象(图 11-25)。

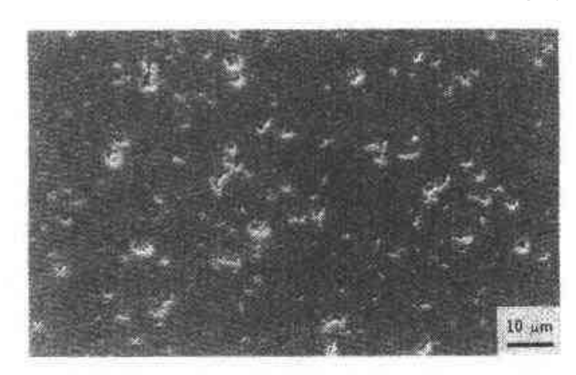


图 11-24 在 1000℃下由$[CH_3SiHNH]_n$ $[(CH_3)_2SiNH]_n$ 生成的 $Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}$(相对密度 ρ=93%)的显微结构的 SEM 照片

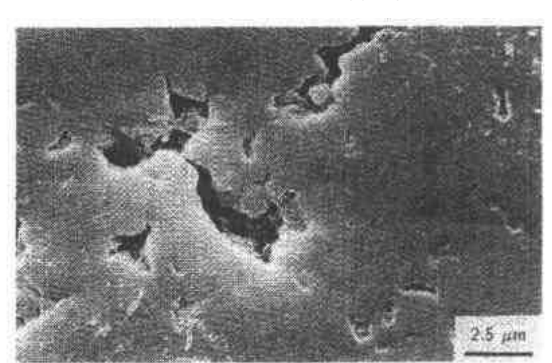


图 11-25 与图 11-24 相同,但放大倍数更高

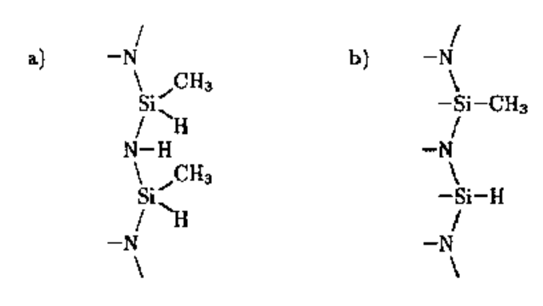


图 11-26 在 100—400℃下不同热处理时间后聚(氢化甲基)硅氮烷颗粒可能的表面结构。

(a)短时间热处理后;(b)在长时间热处理后

图 11-26 示出交联过程中热处理对聚合物颗粒表面结合特性的影响。在一短的热处理阶段后,Si—H 和 N—H 活性基团仍然存在,它们可以在随后的热解中参与颗粒间和颗粒内交联(图 1-26a)。在较长时间的热处理后,这些活性基团已部分地参与颗粒内缩聚反应(图 11-26b)。因此,随着热交联时间的延长,聚合物颗粒表面活性逐渐降低,这种交联过程主要靠缩聚反应,并放出 H_2[(11-23)式]或 NH_3[(11-24)式]

$$> RSi - HNH + HH - SiR < \rightarrow > RSi - NH - SiR < + NH_3 \qquad (11\text{-}24)$$

· p. 40 ·

低分子量物质也有可能与聚合物反应形成颗粒间结合。在加热聚合物坯体时,会形成低分子量的单体或齐聚硅氮烷($[CH_3Si(H)NH]_n$),它们在聚合物颗粒表面凝聚,并在该处与 Si—H 和 N—H 基团反应。在加热过程中低分子量组分形成于解聚过程;在颗粒间的接触区域可以形成共价键。

在聚合物粉末坯体热解聚过程中,所观察到的致密化的另一解释是形成了过渡液相,它在解聚过程中也可以使聚合物颗粒聚结起来。

采用上述工艺，聚硅氮烷坯体可以热解制成无裂纹 $Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}$陶瓷部件，在 1000℃下合成的碳氮化硅体材料用水银压力气孔率测试法测得的绝对密度为 2.15g/cm³，或为固相密度 2.3g/cm³ 的 93%。

气孔尺寸分布示于图 11-27。在热解的 Si-C-N 陶瓷材料中所观察到的最大气孔半径为 110nm，水银压气孔计法没有检测到在图 11-24 中所示的大气孔。因此，从这一点可以

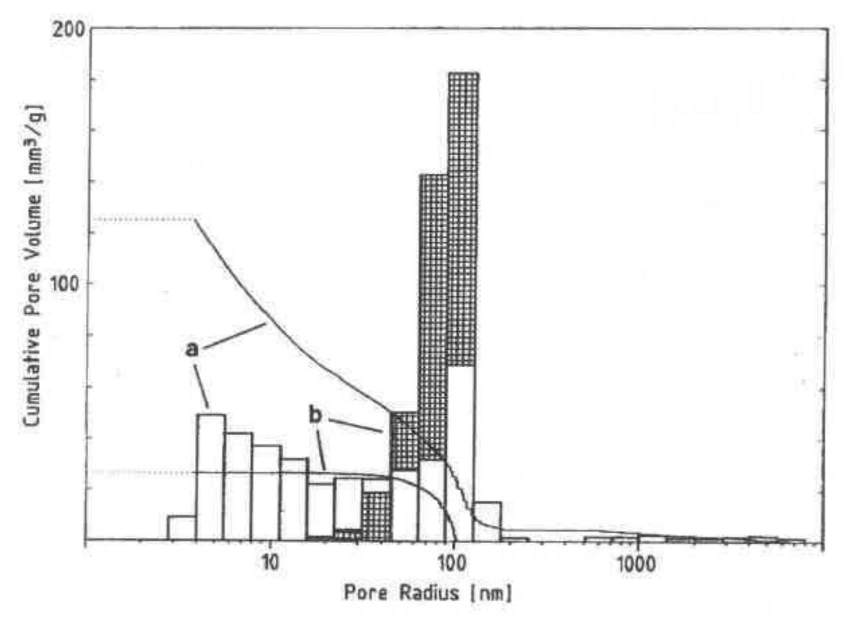


图 11-27　不熔的粉末状聚(氢化甲基)硅氮烷坯体的气孔尺寸分布。
(a)在 640MPa 下等静压成型后；(b)随后在 1000℃氩气中热解后(阴影部分，Riedel 等，1992)

断言由于聚合物粉末压制过程中已形成缺陷，基体中存在着一些大气孔被很窄的小通道连接在一起或根本就没有连接在一起。图 11-27 还表明聚硅氮烷坯体的气孔尺寸分布比碳氮化硅试样宽的多。在热解过程中所有小于 15nm 的气孔均闭合。累积气孔体积和质量-单位相关气孔体积变小，表明在热解过程中由于放出气相产物，伴随着致密化还发生了体积收缩。

在 1100℃氩气气氛中热解获得的致密 Si—C—N 材料的一些力学性能列于表 11-12。

表 11-12　由聚(氢化甲基)硅氮烷$[CH_3SiHNH]_m[(CH_3)_2SiNH]_n$制备的碳氮化硅的室温四点抗弯强度 σ_B、Vickers 硬度及弹性模量的平均值

热处理制度	开孔气孔率 (%)	σ_B (MPa)	Vickers 硬度 (GPa)	弹性模量 (GPa)
1100℃/Ar	6	172[a]	9.8	108
1400℃/N_2	7	176	12	122
1850℃/N_2	24	—[b]	6	—[b]

a 平均 5 个样品以上，忽略最大值 375MPa；b 没有测量。

一致密碳氮化硅试样的断裂表面示于图 11-28 的 SEM 照片中，可以看到，其气孔率较低，断裂表面平坦，是典型的无定形材料。Vickers(维氏)硬度 HV 为 9.8GPa，这一值相



图 11-28 $Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}$断裂表面的SEM照片。该样品是在1000℃氩气气氛中热解聚(氢化甲基)硅氮烷制备的

对于纯的结晶态 SiC(27－30GPa)和 Si_3N_4(16－22GPa)来说是较低的，不过与相近气孔率的反应结合 Si_3N_4 的数据(VH＝9GPa，Ritter 等，1988)相当。从表 11-12 还可以看出样品随后在 1400℃氮气下热处理可以使其性能提高。

如果将聚硅氮烷聚合物粉末坏体在1000℃下于流动的氨气氛中热解，则可以制得完全无色的 Si_3N_4。其显微结构的致密区域尺寸可达 80μm。这种情况下热解还导致初始聚合物颗粒的反应并形成稳定的无定形 Si_3N_4 基体。

该无定形 Si_3N_4 转变为 α-Si_3N_4 的结晶化始于1000℃以上。在碳存在的情况下(即在碳氮化硅情况下)结晶化开始的温度向高温偏移。由聚(氢化甲基)硅氮烷获得的 $Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}$在 $T>1400$℃时，氮气或氩气中转化形成 α-SiC 和 α-Si_3N_4。

该 Si-C-N 体材料样品在 1000－1400℃温度区间内低的相对质量变化和低的线收缩率表明其热稳定性很高，如图 11-29 所示。当 $T>1400$℃时在氩气中热解样品的高失重可以由热力学原理以解释，这与 Si_3N_4 的行为相似，它在有自由 C 存在时于 1440℃以上温度，0.1MPa 氮气分压下反应生成 SiC 和 N_2(Nickel 等，1988)：

$$Si_3N_4+3C \xrightarrow{T\geqslant 1440℃} 3SiC+2N_2 \tag{11-25}$$

该反应的驱动力是熵增加及单质氮的高的生成能。

碳氮化硅的反应完全与此相似，形成 SiC 并放出 N_2：

$$Si_{1.73}C_{1.6}N_{1.56} \xrightarrow{T\geqslant 1440℃} 0.24Si_3N_4+1SiC+0.3N_2 \tag{11-26}$$

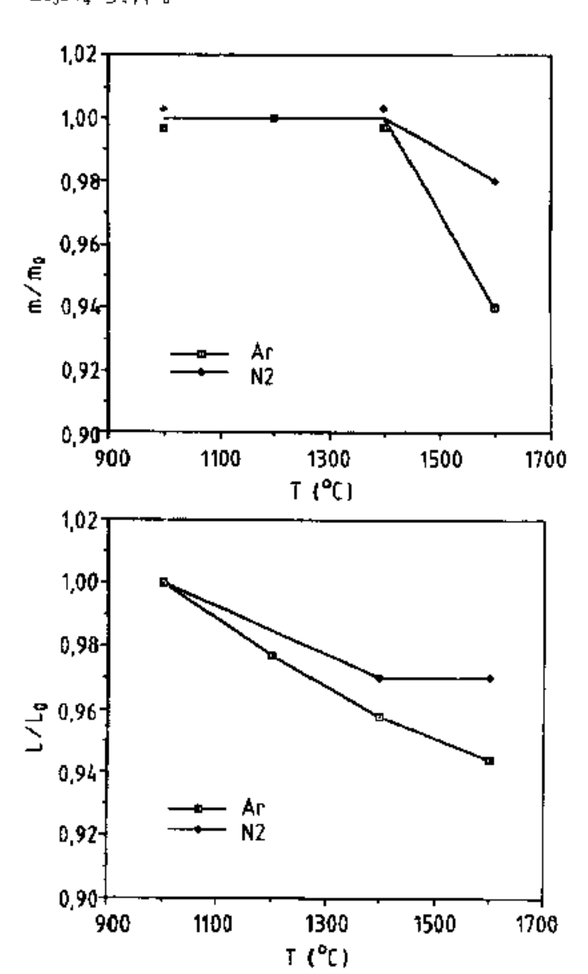


图 11-29 碳氮化硅部件在 1000—1600℃温度下的重量(m/m_0)和长度(L/L_0)相对变化(Riedel 等，1992)

以下现象支持上述解释：在 1600℃氩气氛下观察到 α-SiC 结晶出来，另一方面，在 N_2 气氛下(11-26)式所示的反应发生于更高的温度下，并比在氩气中进行得慢(图 11-29)。样

品在热处理过程中颜色由黑变为灰。

碳化反应完成后测量的失重量(约 8%)与计算值(10%)吻合得很好。在 1440℃以上发生的无定形→结晶态相转变不破坏致密化的体材料,但是氮气的释放伴随着较大的气孔率增加(见表 11-12),同时平均气孔尺寸从 75nm 增加到 100nm。

在 1850℃,0.1MPa 的氮气气氛下由碳氮化硅结晶的含 α-Si_3N_4 和 α-SiC 材料尽管气孔率较高,但具有优异的机械稳定性和硬度。这种材料不能被玻璃划上痕迹。这一工艺的最特别之处是它可以制备气孔尺寸在纳米范围的 Si_3N_4/SiC 复合材料。该材料具有作为微滤薄膜的潜在应用。根据 X 射线衍射图谱采用 Scherrer 公式[(11-18)式]计算得知其平均微晶尺寸为 10nm。

碳氮化硅体材料具有很高的抗氧化性。在空气中于 1400℃和 1500℃下将该材料(6%显气孔率)保温 24 小时的重量增加分别为 0.3%和 0.6%。重量增加主要发生在前 1 小时,当时间长于 1 小时后,其氧化速率降至小于 0.1%h^{-1}。由于样品具有开口气孔,样品内部的表面情况不清楚,甚至在氧化时发生变化,故不能计算出氧化反应的时间常数。

在空气中热处理的碳氮化硅的结晶行为与在氮气或氩气气氛中热处理的样品大不一样。在空气中即使在 1500℃恒温 70 小时也不发生结晶化,结晶化只在 1600℃以上才开始。由于表面 SiO_2 的保护在 1600℃氧化 60 小时可测得增重仅为 0.4%,X 射线衍射表明形成了 α-SiC 和 α-Si_3N_4。由于检测不出失重,碳氮化硅基体的结晶化必须伴有碳元素的偏析

$$Si_{1.7}C_{1.6}N_{1.0}=Si_{4.43}N_4C_{2.56}\xrightarrow{T\geqslant 1600℃/air}\alpha-Si_3N_4+1.43\alpha-SiC+1.13C \qquad (11\text{-}27)$$

· p.43 ·

用 X 射线衍射图谱和 11-18 式可以计算出 α-Si_3N_4 和 α-SiC 的晶粒尺寸分别为 50 和 25nm。

11.5.2.3 由聚碳硅烷制备硅基陶瓷部件

对于由聚碳硅烷制备 Si 基陶瓷部件,可先合成特种 Si-C 聚合物,然后采用类似的方法制成 $Si_xC_yN_z$ 体材料。本节将详细介绍用于制备块体 SiC 基材料的 Si 聚合物的典型合成工艺。

二氯甲基乙烯基-和二氯二甲基硅烷与 Na/K 合金在沸腾的四氢呋喃(THF)中反应生成无色聚(有机基团)硅烷。这种聚合物含有[CH_2=$CHSiCH_3$]和[$(CH_3)_2Si$]基团,它们还通过乙烯基交联起来,结果形成一种具有 Si—Si 和 Si—C—C—Si 框架的聚合物,下面将称其为聚碳硅烷(PCS)。通过加入氯代三甲基硅烷于反应混合物中,可以用三甲基硅基基团取代聚合物链的端部(参见反应式 9)。

在这种反应条件下(与 Wurtz 反应相似)Si—Si 键的形成伴有乙烯基团反应。这样大量的交联可以通过聚合物的物理性能来反映出来,它不溶于有机溶剂,也不会在加热时熔融

$$x\,CH_2{=}CH-\underset{Cl}{\overset{Cl}{|}}\!\!\!\!Si-CH_3+y\,CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{|}}\!\!\!\!Si-CH_3+2CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{|}}\!\!\!\!Si-CH_3\xrightarrow{Na/K}$$

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\left[-CH_2-\underset{}{CH}-\underset{H_3C}{Si}-\right]_x\cdot\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\right]_y-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_3$$

方程式 9

所得到的 PCS 的产率为 94%，产物为无色细粉末，无需球磨便可用于随后工艺中。PCS 粉末的颗粒尺寸为≤1－80μm（如图 11-30 所示），可以用单向压力或等静压力成型聚合物坯体。该材料的不熔性确保了坯体在热分解过程中形状不变。热解时在氩气中以 1℃/min 速率升温至 1100℃。最后得到一黑色的无裂纹耐磨的 SiC 部件，其硬度高于玻璃。图 11-31 表明采用这种方法可以制备形状复杂的聚合物坯体，如圆柱状、线状等。

• p. 44 •

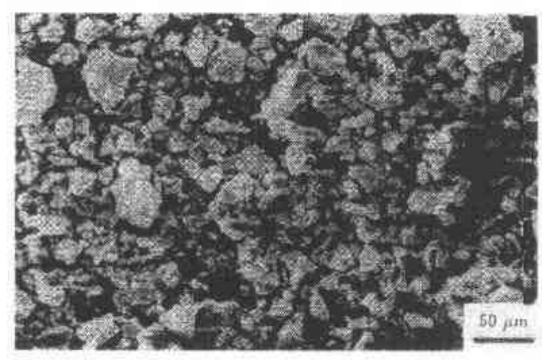


图 11-30　二氯甲基乙烯基和二氯二甲基硅烷与 Na/K 合金在沸腾的 THF 中反应所生成的聚碳硅烷（PCS）粉末颗粒的 SEM 照片

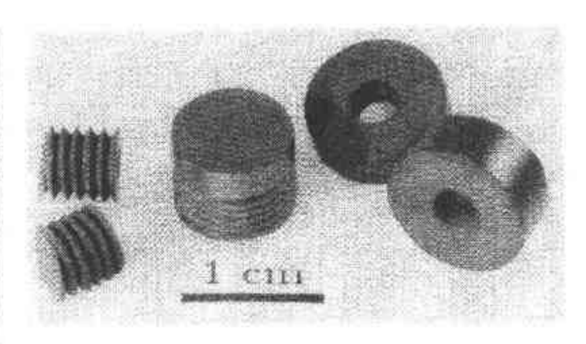


图 11-31　在 1100℃氩气中 PCS 粉末坯体热分解制备的 $SiC_{1.8}$部件

热解所得的材料为 X 射线无定形的，其 Vickers 硬度为 18.5GPa，作为参考，烧结的纯多晶 SiC 的 Vickers 硬度为 25－30GPa。18.5GPa 这样低的硬度是由于热解产物较高的气孔率（30%），并且其化学组成为 $SiC_{1.8}$而不是 SiC。Soraru 等人（1990）最近的研究表明由一种商售聚碳硅烷制备的 Si 陶瓷不是一种碳化硅和碳的混合物，而只能看作是 $SiC_{1.4-1.6}$。

固态 NMR 测试表明在 840℃获得的 X 射线无定形材料中存在 SiC_4 四面体以及 Si—C—C=C—Si 和 C—H 等结构单元，而未发现 Si—Si 基团。其高度无序的无定形结构与化学气相沉积 $SiC_{1.5}$（Liedike，1987）中所观察到的一样，由此可以理解为什么 $SiC_{1.8}$的硬度较纯 SiC 低。11-28 式还表明硬度随气孔率增加而降低（Kollenberg，1991）。图 11-32 示出由 PCS 制备“SiC”体材料的方法

$$HV = 1/P \tag{11-28}$$

11.5.2.4　致密化

由聚合物粉末坯体制备陶瓷的烧结机理尚待进一步研究，一些问题对于讨论其机理是很重要的，烧结机理可以有三种不同情况：

- 聚合物颗粒收缩，而其气孔率不变或气孔率增加，且颗粒间不形成接触。
- 聚合物颗粒收缩，而其气孔率不变或气孔率增加，且颗粒间形成接触。

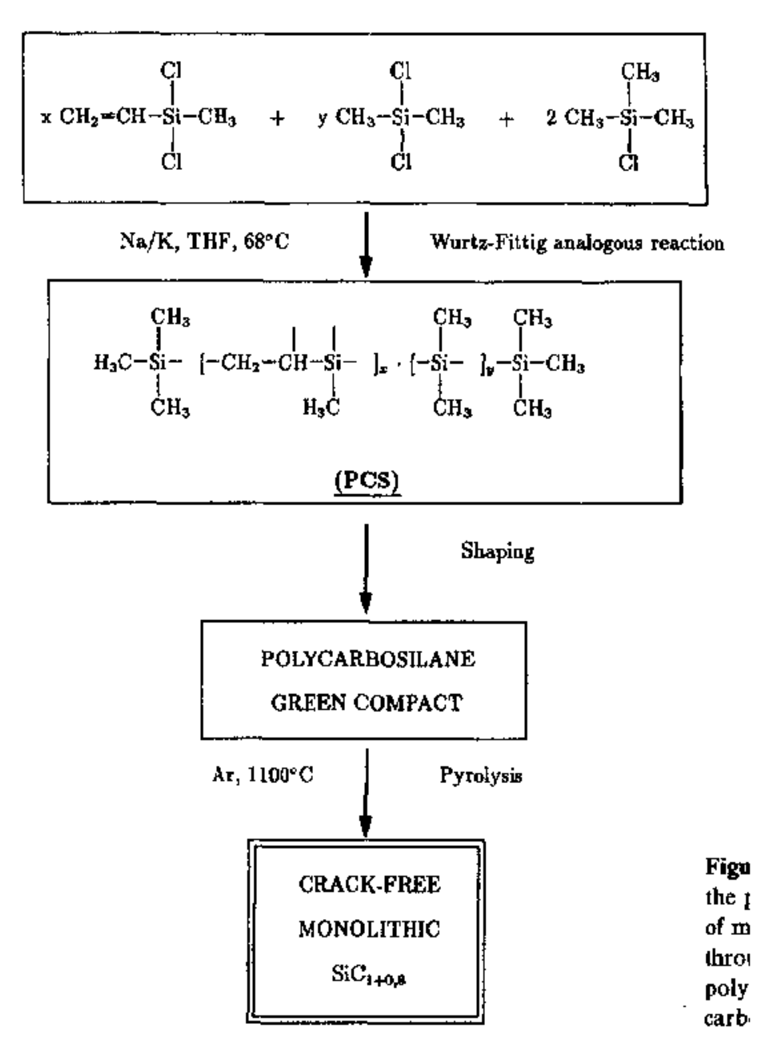


图 11-32　直接热解不熔聚碳硅烷坯体制备的 SiC_{1+x} 块体材料的聚合物工艺过程示意图(PCS:聚碳硅烷)

· 聚合物颗粒收缩,而气孔率降低且颗粒间形成接触。

除了由低分子量产物挥发和相转变(成陶瓷)所致的体积减少以外,第三种情况还可引起进一步的致密化。由聚硅氮烷制备 Si—C—N 体材料便是这种情况的一个例子。

· p. 45 ·

在聚合物(P)按 11-29 式热分解生成陶瓷(C)和气相反应产物(R)过程中的收缩取决于密度、质量变化及陶瓷产率(α)

$$P_{(s,l)} \rightarrow C_{(s)} + R_{(g)} \qquad (11\text{-}29)$$

式中,下标 s,l 和 g 分别表示固、液及气三种聚集态。陶瓷产率是指热解陶瓷产物质量(M_c)与初始材料质量(M_p)之间的比值

$$\alpha = \frac{M_c}{M_p} \qquad (11\text{-}30)$$

体积变化 ΔV 可以由相关各相的质量(M)和密度(D)来表示

$$V_p = \frac{M_p}{D_p}$$

$$V_c = \frac{M_c}{D_c} = \frac{M_p\alpha}{D_c} \quad (11\text{-}31)$$

$$\Delta V = V_p - V_c$$

$$\Delta V_{[\%]} = \frac{V_p - V_c}{V_p} \cdot 100 \quad (11\text{-}32)$$

$$\Delta V = \frac{M_p}{D_p} - \frac{M_p\alpha}{D_c} = \frac{M_p(D_c - \alpha D_p)}{D_p D_c} \quad (11\text{-}33)$$

或以百分数形式表示为

$$\Delta V_{[\%]} = \frac{D_c - \alpha D_p}{D_c} \cdot 100 \quad (11\text{-}34)$$

对于硅氮烷热分解制备 $Si_{1.7}N_{1.6}C_{1.0}$来说，$D_p = 1.22g/cm^3$，$D_c = 2.28g/cm^3$，$\alpha = 77\%$，体积收缩率为 58.8%，如按各向同性收缩计算其线收缩为 25.4%。这一数值表示的是热解过程中聚合物颗粒的体积变化，而未计入过程中气孔的生成或收缩过程。对于聚硅氮烷体材料的热解，已测得其线收缩高达 28%。这里 2%—3%的差异是由于烧结过程所造成的，其对应的进一步体积收缩为 5%。这些计算结果与观察到的聚合物坯体相对密度 D_p= 84%—89%和热解产物(1000℃)密度 D_c=94%吻合得很好。

· p. 46 ·

根据这些考虑，必须假设在多孔聚合物坯体热解过程中可以发生致密化。由于通常在共价键的非氧化物材料中只有在温度远远超过 1000℃后扩散控制的烧结过程才开始进行，所以这一点是值得注意的。因此，有可能在这一致密化过程的机理中包含反应烧结和粘性流动。

粘性流动

由粘性流动控制的烧结的致密化速率取决于界面能 γ、粘度 η 和颗粒半径 r。Mackenzie 和 Shuttleworth(1949)建立了下列关系：

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r}(1 - \vartheta) \quad (11\text{-}35)$$

式中，ϑ 为相对密度 ρ/ρ_0。由于界面能和粘度取决于材料，不易控制，所以最好通过降低颗粒半径来提高致密化速率。在聚硅氮烷热处理致密化过程中观察到的颗粒尺寸的影响正是如此。

反应烧结

在这一过程中气孔率只稍有降低，结果产生 12%—13%的残余气孔率。该过程遵循扩散机理(Salmang 和 Scholze，1982)。在反应烧结中必须保持开口气孔以使气相产物进入或逸出块体。在聚合物热解过程中气体的释出也引起失重。

11.6 总结与展望

聚合物热解提供了一种很吸引人的、无需从陶瓷粉末开始的陶瓷部件的制备方法。可在 1000℃下制备出残余开口气孔率为 6%的硅基陶瓷材料。在较低温度下不需要烧结助

剂即可制备出接近致密的共价键陶瓷材料,例如碳化硅和氮化硅。这些材料可用缩写词PDSCN(由聚合物制备的碳氮化硅)和PDSC(由聚合物制备的碳化硅)来表示。

这种X射线无定形碳氮化硅直到1400℃仍然稳定,只有在高于这一温度时才结晶化形成热力学稳定相。其密度也低于结晶相。由于制备过程温度低,且复式无定形相具有很好的稳定性,因此可以制备出具有奇异性能的材料。

在所制备的陶瓷材料中不含有影响材料高温性能的凝聚态第二相,这种无定形碳氮化硅的热稳定性使它在惰性气氛中使用温度达1440℃,而在空气中氧化条件下的使用温度更高。

• p. 47 •

这种聚合物热解工艺的另外一个潜在应用是有可能制备诸如复合氮化物和碳化物那样的多组分材料,这些材料采用传统方法很难获得。

11.7 致　　谢

我非常感谢我的同事A. Kienzle,G. Passing,H. Schonfelder,M. Seher和K. Strecker博士对本文的贡献。我还要感谢Max Planck Institute for Metals Research的J. Mayer所做的碳氮化硅材料的TEM分析及Hoechst公司提供的聚硅氮烷。另外,非常感谢欧洲共同体、Dentsche Forschungsgemeinschaft公司、Keramikverband KarlsruheStuttgart、KSB基金及Fonds der Chemischen Industrie的经费支持。最后感谢P. Fischer和P. Gartner帮助整理本文的书稿。

11.8 参考文献

Atwell, W. H., Weyenberg, D. R. (1969), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8*, 469.

Barringer, E. A., Bowen, H. K. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C-199.

Birringer, R., Gleiter, H. (1988), in: *Advances in Materials Science and Engineering:* Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, p. 339.

Blum, Y. D., Schwartz, K. B., Laine, R. M. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1707.

Boberski, C., Hamminger, R., Peuckert, M., Aldinger, F., Dillinger, R., Heinrich, J., Huber, J. (1989), *Adv. Mater. 1, 378; Angew. Chem. Adv. Mater. 101*, 1592.

Böder, H., Gölden, D., Rose, P., Würmseher, H. (1980), *Z. Werkstofftech. 11*, 275.

Bordia, R., Raj, R. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3(2)*, 122.

Boury, B., Carpenter, L., Corriu, R. J. P. (1990), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29*, 785; *Angew. Chem. 102*, 818.

Burggraaf, A. J. (1991), in: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials:* Brook, R. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, p. 62.

Burkhard, C. A. (1949), *J. Am. Chem. Soc. 71*, 683.

Carduner, K. R., Blackwell, C. S., Hammond, W. B., Reidinger, F., Hatfield, G. R. (1990), *J. Am. Chem. Soc. 112*, 4676.

Carlsson, D. J., Cooney, J. D., Gauthier, S., Worsfold, D. J. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 237.

Chantrell, P. G., Popper, P. (1965), in: *Special Ceramics 1964:* Popper, P. (Ed.). London: Academic Press, p. 87.

Cheronis, N. D. (1951), U.S. Patent 2579416.

Clegg, W., Hesse, M., Klingebiel, U., Sheldrick, G. M., Skoda, L. (1980), *Z. Naturforsch. 35b*, 1359.

Cotton, F. A., Wilkinson, G. (1980), in: *Anorganische Chemie*, 3rd Ed. Weinheim: VCH, p. 320.

Cranmer, D. C. (1988), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9*, 1121.

Cullity, B. D. (1956), in: *Elements of X-Ray Diffraction.* Reading, MA: Addison Wesley, pp. 50 and 389.

Dando, N. R., Tadayyoni, M. A. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2242.

Davidson, I. M. T., Eaborn, C. (1974), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 70*, 249.

Davidson, I. M. T., Stephanson, J. L. (1968), *J. Chem. Soc. A* 282.

Davidson, I. M. T., Lawrence, F. T., Fritz, G., Matern, E. (1982), *Organometallics 1*, 1453.

Dislich, H. (1971), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10*, 363; *Angew. Chem. 83*, 428.

Donaruma, L. G., Block, B. P., Loening, K. L., Plate, N., Tsuruta, T., Buschbeck, K. C., Powell, W. H., Reedijk, J. (1981), *Pure Appl. Chem. 53*, 2283.

Elschenbroich, C., Salzer, A. (1989), in: *Organometallics. A Concise Introduction.* Weinheim: VCH, p. 60.

Erny, T., Seibold, M., Jarchow, O., Greil, P. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 207.

Fitzer, E. (1985), in: *Carbon Fibres and Their Composites.* Berlin: Springer.

Fritz, G. (1987), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26*, 1111; *Angew. Chem. 99*, 1150.

Fritz, G., Grunert, B. (1976), *Z. Anorg. Allg. Chem. 419*, 249.

Gerdau, T., Kleiner, H.-J., Peuckert, M., Brück, M., Aldinger, F. (1989), German Patent DE 3733727 A1.

Goto, T., Hirai, T. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 548.

Greil, P., Petzow, G., Tanaka, H. (1987), *Ceram. Int. 13*, 19.

Helm, D. F., Mark, E. (1937), *J. Am. Chem. Soc. 59*, 60.

Hengge, E. (1962), *Z. Anorg. Allg. Chem. 315*, 298.

Homeny, J., Neergaard, L. J., Karasek, K. R., Donner, J. T., Bradley, S. A. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 102.

Hon, M. H., Davis, R. F. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 2411.

Hon, M. H., Davis, R. F. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 2073.

Hong, J. D., Davis, R. F. (1980), *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 546.

Hong, J. D., Davis, R. F., Newbury, D. E. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 2485.

Hunold, K. (1989), *Powder Metall. Int. 21(3)*, 22.

Interrante, L. V., Carpenter, L. E., Whitmarsh, C., Lee, W., Garbauskas, M., Slack, G. A. (1986), in: *Better Ceramics through Chemistry II:* Brinker C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. (Eds.). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vo. 73.* Pittsburgh, PA: MRS, p. 359.

Jenett, H., Bubert, H., Riedel, R., Stadelmann, H. (1990), *Mikrochim. Acta* 207.

Jones, P. R., Lim, T. F. O. (1976), *J. Organomet. Chem. 38*, 27.

Karch, J., Birringer, R. (1990), *Ceram. Int. 16*, 291.

Kepler, R. G., Zeigler, J. M., Harrah, L. A., Kurtz, S. R. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 2818.

Kienitz, H. (1968), *Massenspektrometrie.* Weinheim: VCH.

Kipping, F. S., Sands, J. E. (1921), *J. Chem. Soc. 119*, 830.

Kollenberg, W. (1991), in: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials:* Brook, R. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press.

Kuzmany, H., Mehring, M., Roth, S. (1985), in: *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, Springer Ser. in Solid-State Sci., Vol. 63. Berlin: Springer.

Lange, F. F. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 445.

Legrow, G. E., Lim, T. F., Lipowitz, J., Reaoch, R. S. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 363.

Liedike, S. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 97/98*, 1083.

Lipowitz, J., Freeman, H. A., Goldberg, H. A., Chen,

R. T., Prack, E. R. (1986), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 489.
Lipowitz, J., Freeman, H. A., Chen, R. T., Prack, E. R. (1987), *Adv. Ceram. Mater. 2*, 121.
Mackenzie, J. K., Shuttleworth, R. (1949), *Proc. Phys. Soc. London B62*, 833.
Matijevic, E. (1989), in: *Proc. 2nd Int. Conf. Ceram. Powder Processing Sci.:* Hausner, H. (Ed.). Bad Honnef: Deutsche Keramische Gesellschaft.
Mazdiyasni, K. S., West, R., David, L. D. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 504.
Michl, J., Downing, J. W., Karatsu, T., Klingensmith, K. A., Wallraff, G. M., Miller, R. D. (1988), in: *Inorganic and Organometallic Polymers:* Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. (Eds.). Washington, DC: American Chemical Society.
Mikhailev, B. M., Aronovich, P. M. (1960), *Zh. Obshch. Khim. 30*, 3615.
Miller, R. D. (1989), *Adv. Mater. 1*, 433; *Angew. Chem. Adv. Mater. 101*, 1773.
Nickel, K. G., Hoffmann, M., Greil, P., Petzow, P. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3*, 557.
Noll, W. (1968), in: *Chemie und Technologie der Silicone*, 2nd Ed. Weinheim: VCH.
Okamura, K. (1987), *Composites 18*, 107.
Paine, R. T., Narula, C. K. (1990), *Chem. Rev. 90*, 73.
Passing, G., Riedel, R., Petzow, G. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 642.
Peuckert, M., Greil, P. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 3717.
Peuckert, M., Vaahs, T., Brück, M. (1990), *Adv. Mater. 2*, 398.
Pouskouleli, G. (1989), *Ceram. Int. 15*, 213.
Prochazka, S. (1975), *Mater. Sci. Res. 9*, 421.
Prochazka, S., Klug, F. J. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 874.
Pysher, D. J., Goretta, K. C., Hodder, R. S., Tressler, R. E. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 284.
Raj, R., Bordia, K. (1984), *Acta Metall. 32*, 1003.
Rees, W. S., Seyferth, D. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 88*, C-194.
Remlund, G. M., Prochazka, S., Doremus, R. H. (1991 a), *J. Mater. Res. Soc. 6*, 2716.
Remlund, R. M., Prochazka, S., Doremus, R. H. (1991 b), *J. Mater. Res. Soc. 6*, 2723.
Riccitiello, S. R., Hsu, M.-T. S., Chen, T. S.-S. (1987), European Patent Application 0254809.
Rice, G. W., Woodin, R. L. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C-181.
Riedel, R. (1993), in: *Nicht-oxidische Keramiken aus anorganischen Vorstufen*, Materialkundlich-Technische Reihe 12. Stuttgart: Gebrüder Borntraeger.
Riedel, R., Passing, G., Petzow, G., Krumbe, W., Franz, G. (1988), German Patent DE 3834325 A1.
Riedel, R., Seher, M., Becker, G. (1989 a), *J. Eur. Ceram. Soc. 5*, 113.
Riedel, R., Passing, G., Petzow, G. (1989 b), in: *Proc. 2nd Conf. Ceram. Powder Processing Sci:* Hausner, H. (Ed.). Bad Honnef: Deutsche Keramische Gesellschaft, p. 843.
Riedel, R., Strecker, K., Petzow, G. (1989 c), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 2071.
Riedel, R., Petzow, G., Klingebiel, U. (1990 a), *J. Mater. Sci. Lett. 9*, 222.
Riedel, R., Seher, M., Petzow, G., Gerdau, T., Vaahs, T., Brück, M., Kleiner, H.-J., Peuckert, M., Aldinger, F. (1990 b), German Patent DE 3840773 A1.
Riedel, R., Seher, M., Petzow, G., Vaahs, T., Brück, M., Kleiner, H.-J., Peuckert, M. (1990 c), German Patent DE 3909078 A1.
Riedel, R., Kunesch, J., Passing, G., Kaysser, W. A., Petzow, G. (1990 d), in: *Proc. Int. Cont. on Metal and Ceramic Matrix Composites: Processing, Modelling and Mechanical Behaviour:* Bhagat, R. B., Clauer, A. H., Kumar, P., Ritter, A. M. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, p. 579.
Riedel, R., Schaible, S., Klingebiel, U., Noltemayer, M., Werner, E. (1991), *Z. Anorg. Allg. Chem. 603*, 119.
Riedel, R., Passing, G., Schönfelder, H., Brook, R. J. (1992), *Nature 355*, 714.
Riedel, R., Seher, M., Mayer, J., Szabo, V. (1995), *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.
Ritter, J., Nair, S., Gennon, P., Dunlay, W. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3*, 415.
Rochow, E. G. (1952), in: *Introduction to the Chemistry of Silicones*, Weinheim: Verlag-Chemie.
Roosen, A., Bowen, H. K. (1989), in: *Proc. 2nd. Int. Conf. Ceram. Powder Processing Sci.:* Hausner, H. (Ed.). Bad Honnef: Deutsche Keramische Gesellschaft.
Saalfeld, F. E., Svec, H. J. (1963), *J. Inorg. Chem. 2*, 50.
Saalfeld, F. E., Svec, H. J. (1964), *J. Inorg. Chem. 3*, 1442.
Sakamoto, K., Obata, K., Hirata, H., Nakajima, M., Sakurai, H. (1989), *J. Am. Chem. Soc. 1111*, 7641.
Sakurai, H., Hosomi, A., Kumada, M. (1968), *J. Chem. Soc. D* 930.
Sakurati, H., Hosomi, A., Kumada, M. (1969), *J. Chem. Soc. D* 1969.
Salmang, H., Scholze, H. (1982), in: *Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften.* Berlin: Springer, p. 185.
Sawaguchi, A., Toda, K., Niihara, K. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, C1142.
Sawhill, H. T., Haggerty, J. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, C131.
Scace, R. I., Slack, G. A. (1960), in: *Silicon Carbide:* Conner, J. R., Smiltens, J. (Eds.). Oxford: Pergamon, p. 24.
Schilling, C. L. (1986), *Br. Polym. J. 18*, 355.
Schmidt, H., Seiferling, B., Philipp, G., Deichmann, K. (1988), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics:* Mackenzie, J. D., Ulrich, D. (Eds.). New York: Wiley, p. 651.
Schulenburg, S. (1991), *Hoechst High Chem. Magazin 11*, 49.
Schwetz, K. A., Lipp, A. (1980), in: *Science of Ceramics, Vol. 10:* Hausner, H. (Ed.). Bad Honnef: Deutsche Keramische Gesellschaft, p. 149.
Sefcik, M. D., Henis, J. M. S., Gaspar, P. P. (1974), *J. Chem. Phys. 61*, 4321.
Seyferth, D. (1988), in: *Inorganic and Organometallic*

Polymers: Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. (Eds.). Washington, DC: American Chemical Society, p. 21.
Seyferth, D., Mignani, G. (1988), *J. Mater. Sci. Lett.* *7*, 487.
Seyferth, D., Wiseman, G. (1984), *J. Am. Ceram. Soc.* *67*, C-132.
Shiina, K., Kumada, M. (1958), *J. Org. Chem.* *23*, 139.
Soraru, G. D., Babonneau, F., Mackenzie, J. D. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 3886.
Stolka, M., Yuh, H.-J., McGrane, K., Pai, D. M. (1987), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 25*, 823.
Strecker, K. (1990), Dissertation, University of Stuttgart.
Tal'rose, V. L., Lyubimova, A. K. (1952), *Dokl. Akad. Nauk SSSR 86*, 909.
Tanigushi, I., Harada, K., Maeda, T. (1976), Japanese Patent 76530000.
Timoshenko, S. P., Goodier, J. N. (1970), *Theory of Elasticity*, 3rd Ed. New York: McGraw-Hill, p. 395.
Toreki, W., Batich, C. D., Sacks, M. D., Morrone, A. A. (1990), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 11*, 1371.
Verbeek, W. (1973), German Patent 2218960.
Verbeek, W. (1974), U. S. Patent 3853567.
Verbeek, W., Winter, G. (1974), German Patent 2236078.
Wakai, F., Kodoma, Y., Sakaguchi, S., Murayama, N., Izaki, K., Niihara, K. (1990), *Nature 344*, 421.
Wannagat, U. (1964), *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* *6*, 225.
Werner, E., Klingebiel, U., Pauer, F., Stalke, D., Riedel, R., Schaible, S. (1991), *Z. Anorg. Allg. Chem. 596*, 35.
West, R. (1989), in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds:* Patai, S., Rappoport, Z. (Eds.). New York: Wiley.
West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Stearley, K. L., Srinivasan, K. S. V., Yu, H. (1981), *J. Am. Chem. Soc. 103*, 7352.
Williams, R. W., Juterbock, B. N., Shinozaki, S. S., Peters, C. R., Whalen, T. J. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64*, 1385.
Wolff, A., West, R. (1987), *Appl. Organomet. Chem.* *1*, 7.
Worsfold, D. J. (1988), in: *Inorganic and Organometallic Polymers:* Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. (Eds.). Washington, DC: American Chemical Society.
Wynne, K. J., Rice, R. W. (1984), *Annu. Rev. Mater. Sci. 14*, 297.
Yamjima, S. (1985), in: *Handbook of Composites*, Vol. 1: Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). New York: Elsevier.
Yajima, S., Hayashi, J., Omori, M., Okamura, K. (1976), *Nature 261*, 683.
Yajima, S., Hasegawa, Y., Hayashi, J., Imura, M. (1978a), *J. Mater. Sci. 13*, 2569.
Yajima, S., Hasegawa, Y., Okamura, K., Matsuzawa, T. (1978b), *Nature 273*, 525.
Yokoyoma, Y., Nanba, T., Yasui, I., Kaya, H., Maeshima, T., Isoda, T. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 654.
Zhang, Z.-F., Babonneau, F., Laine, R. M., Mu, Y., Harrod, J. F., Rahn, J. A. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 670.
Ziegler, G., Heinrich, J., Wötting, G. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 3041.

一般阅读资料

Auner, N., Weis, J. (Eds.) (1994), *Organosilicon Chemistry; From Molecules to Materials.* Weinheim: VCH.
Bassindale, A. R., Gaspar, P. P. (Eds.) (1991), *Frontiers of Organosilicon Chemistry.* Cambridge: Royal Society of Chemistry.
Hench, L. L., Ulrich, D. R. (Eds.) (1986), *Science of Ceramic Chemical Processing.* New York: Wiley.
Herrmann, W. A. (1990), "Chemie der metallorganischen Verbindungen". *Erzmetall 43*, 69.
Laine, R. M. (Ed.) (1988), *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, NATO ASI Series, No. 141. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
Peuckert, M., Vaahs, T., Brück, M. (1990), "Ceramics from Organometallic Polymers". *Adv. Mater. 2*, 398.
Pouskouleli, G. (1989), "Metallorganic Compounds as Preceramic Materials I, Non-Oxide Ceramics". *Ceram. Int. 15*, 213.
Riedel, R. (1993), *Nicht-oxidische Keramiken aus Anorganischen Vorstufen*, Materialkundlich-Technische Reihe 12. Stuttgart: Gebrüder Borntraeger.
Segal, D. (1989), *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Chemistry of Solid State Materials 1: West, A. R., Baxter, H. (Eds.). Cambridge: Cambridge University Press.
Uhlmann, D. R., Ulrich, D. R. (Eds.) (1992), *Ultrastructure Processing of Advanced Materials.* New York: Wiley.
Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. (Eds.) (1988), *Inorganic and Organometallic Polymers.* Washington, DC: American Chemical Society.

12 仿生工艺

Paul Calvert
Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona, Tucson, AZ, U. S. A.
(蔡胜有 译 黄勇 崔福斋 校)

目 录

符号与缩语表

G_C	临界断裂应变能释放率(韧性)
K_{1C}	临界断裂应力强度因子
T_g	玻璃化转化温度
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
PDMS	聚二甲基硅氧烷
PEEK/AS4	聚醚醚酮
PMMA	聚甲基丙烯酸甲脂
PTMO	聚四氢呋喃
SFF	固态自由成型(制造)
TEOS	硅酸乙脂

专业术语表

Apoferrintin	脱铁铁蛋白
Chordate	脊椎动物,包括鱼、哺乳动物、鸟类、爬行动物
Coccolithophores	具有方解石外壳的细菌
Ferritin	围绕氧化铁原子团的蛋白质壳层
Frustule	硅藻的两瓣氧化硅壳层
Liposomes	内含少量液体的脂质双层
Magnetotactic bacteria	能对磁场产生响应的细菌
Vesicle	由膜层包围的包液体
Ormocers	有机物-陶瓷混合体,也称为有机改性硅烷,聚合物陶瓷或陶瓷聚合物
Spicule	一种细长的氧化硅颗粒,相互彼此连接可形成海绵动物骨架
Vacuole	含有空气或液体的空腔

12.1 "仿生"的含义

为了阐明生命过程中的化学原理，现代生物学着重研究了细胞的新陈代谢和基因学。在另一方面，生命体结构对机械与构造设计过程中存在的力学问题，也往往具有启发意义。

自古以来，人们就有模拟动物的运动原理制造机械的传统，早期的航空工程上就有许多这样的实例，虽然它们大多数没有获得成功。在更近一些时候，人们使用"仿生"这个词来描述具有酶催化性能或核酸的信息存储特性的聚合物方面的研究(Gebelein，1990)。在最近的几年，材料学家逐步认识到天然材料可以充当材料设计的原型。

生物结构材料，如人体的腱或蟹的外壳，都是复合材料，可以清楚地分辨出它们是由基体相、增强纤维或填充颗粒构成的。其形貌的复杂程度明显有别于人工合成的复合材料。生物结构材料具有多级尺度的层次分明的结构，而且在整个材料内的不同区域，材料的结构形式也不尽相同。因此，我们可以从这种分级结构中得到启发，通过仿生设计制备出性能优越的复合材料。同样我们也可以模拟生物材料的制备方法，类似含有聚合物的情形，"仿生的"一词在材料中已用于描述从"生物材料的逼真复制"到"跟我们所理解的生物材料具有一定共性的"任何事物了。

从很软的凝胶到坚硬的陶瓷都是生物结构材料。目前陶瓷工艺的内容都是与有机结构无关的。而牙齿和贝壳这样含90%的矿物相和少量的有机聚合物的材料，则肯定与陶瓷工艺有关。还有一类含有更多有机成分的天然材料，是真正意义上的复合材料，由于它们将陶瓷和填充聚合物联系起来，因而也应列入考虑范围。但对合成材料而言，陶瓷和填充聚合物被认为是互不相关的。目前以聚合物陶瓷和陶瓷聚合物名义制备的陶瓷-聚合物和玻璃-聚合物的混合物方面的研究，有希望弥合两者之间的差距。表12-1给出了一些生物材料的力学性能。

表 12-1 生物陶瓷和复合材料

	无机物体积含量(%)	模量(GPa)	强度(MPa)	断裂功(J·m^{-2})
贝壳珍珠层，湿的	95	64	130	1240
贝壳珍珠层，干的	95	73	167	464
澳大利亚坚果	0		25—80	100—1000
昆虫外皮	0	6—10	80	
珐琅层	92	45	76	200
鲸骨苞	66	30	33	200
牙本质	48	12	250	550
骨	41	16	270	1700
鹿角	31	7.7	179	6200

本文将简要介绍一些生物复合材料和陶瓷的结构和性能。如果合成陶瓷和复合材料中制备出相似的(结构)形貌，可以得到更好的性能，那么这两者之间的关系将为我们提供

一个证据。此后将总结制备生物陶瓷和复合材料的方法,那时我们将讨论复制这些结构形貌的工艺方法。

12.2 天然陶瓷的结构与性能

• p. 54 •

研制仿生材料的初衷来自对生物材料优越性能的认识。这种认识部分出自对骨或贝壳精致显微结构的钦羡,同时这也得到了所测力学性能的支持。各向同性材料的显微结构对弹性模量的影响很小,但对断裂韧性有较大影响。据此,我们可期望生物材料具有很高的强度和韧性,特别是对脆性的陶瓷。对一系列坚硬组织的比较表明,不存在唯一的最佳结构形式。断裂性能对断裂试验方法是很敏感的。同一进化种类的动物的不同生活习性对生物材料的临界断裂载荷亦有很大影响,并倾向于选择不同的显微结构。贝壳就是很突出的一例。表 12-2 比较了天然贝壳与氧化铝和氧化硅的性能。

表 12-2 天然和合成材料的性能

	模量(GPa)	强度(MPa)	K_{IC}(MPa)	韧性 Gc(J·m^{-2})
氧化铝	350	100—1000	3	7
熔融氧化硅	72			9
贝壳珍珠层	64	130		600—1240
珐琅质	45	76		13—200
软玉	222		3.6	562
			5.5	619
			2.9	269
角闪石			7—6	49
翡翠	205			94—120

12.2.1 贝壳

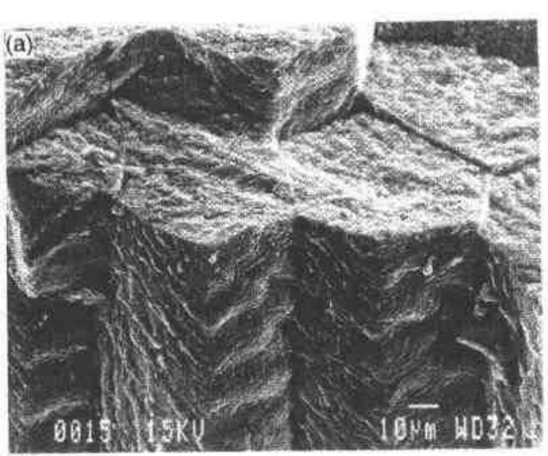
软体动物的贝壳兼有高强高韧之长,已引起了陶瓷学家的兴趣。贝壳的作用很像坦克的装甲,它能保护内部软组织免遭冲击、挤压和钻凿等形式的破坏。不同种类的软体动物具有形状各异的贝壳形貌。Laria 和 Heuer(1990)已经对包括珍珠层状、叶片状和交错层状等形貌的一系列贝壳的显微结构和力学性能作了研究。

• p. 55 •

Strombus gigas 海螺的交错层状结构是由 25—50μm 厚、垂直于贝壳表面的定向的片状文石构成。文石片层由板条组成,板条与贝壳表面成一定的角度,相邻两层则相差约 90°。板条是文石晶体的多晶聚集体,晶体尺寸小于 50nm 厚、100—500nm 宽,长约 10μm。在平行于板条长边方向的($1\bar{1}0$)面大量出现孪晶。该结构的抗弯强度约为 100MPa,弯曲贝壳使其内部受拉则会发生非突然性的"缓慢的"断裂。在 *Conus* 贝壳上所作的类似的测试中,Currey 和 Kohn(1976)发现,弯曲试验中分离大的层片所需的抗弯强度为 70MPa,而折断层片所需的强度为 200MPa。

太平洋扇贝具有方解石结构，由板条组成的薄片平行于贝壳表面构成。其抗弯强度也大约是 100MPa。贝壳的努氏显微硬度为方解石单晶的 1.5—2 倍，划痕试验也证实了这一点。这已被归结于为显微结构效应所致，而非孪晶、所含的有机质或是其它的本征晶体性质。

Mytilus edulis 太平洋贻贝的壳是一种典型的双贝壳结构之一，其构成可分为霰石组成的珍珠层状的内层和棱柱状方解石构成的外层（图 12-1）（Lowenstam 和 Weiner，1989）。*Haliotis rufescens* 红鲍鱼也具有相似的结构（Sarikaya 等，1990），据报道，整个壳的强度为 180MPa，韧性 K_{IC}为 8±3MPa · $m^{1/2}$。珍珠层结构的内层含有许多接近六边形的薄霰石晶片，其间为有机质层所分隔。晶片一般为几个微米见方，0.25—0.5μm 厚，通常是如同墙中的砖一样相互层叠着。有机质的厚层有 20—50nm，并且其结构可分为 5 个层，见 12.3.2.1 节。在断裂过程中可见聚合物中的原纤维对裂纹的桥接作用。该机制对于提高其韧性很重要。



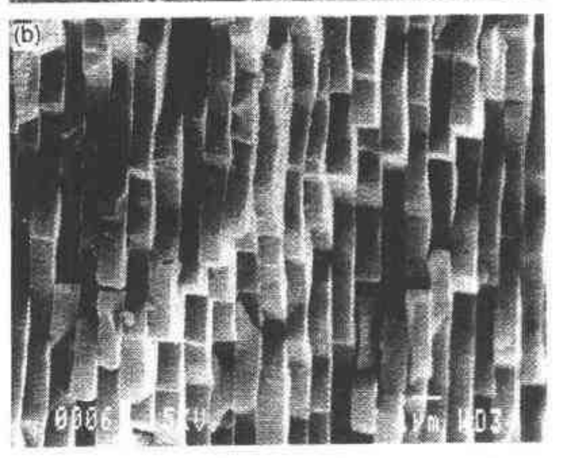


图 12-1 软体动物贝壳的结构 a）外层的柱状结构。b）内层的珍珠层结构

· p. 56 ·

Jackson 等（1988，1989）测量了 *Pinctada* 贝壳（一种珍珠牡蛎，并非真的牡蛎）在干态和湿态下的力学性能，并建立了相关的模型。使贝壳干燥可增加其模量（60—70GPa）和强度（140—170MPa），但会降低断裂功（1240—350J · m^{-2}）。因为水塑化了蛋白质粘结层，所以断裂韧性主要可归于有机质基体的塑性变形，这时有机质被拉长，并以长纤维形式拉出。该课题组的工作证实弹性模量满足剪滞模型，而强度和断裂功则可用层片的拔出应力和能量来解释。并对贝壳珍珠层的行为和包括树脂粘结的玻璃显微片之间作了比较。

在与交错层片结构比较对更长裂纹的阻止能力时，Jackson 等（1988）还讨论了断裂韧性的相对重要性。他们认为避免突然性的破坏一般比提高强度更有意义，因此，特别是对较大的软体动物，交错层片结构应该是更有利的。似乎的确是这么一回事：壳层结构并不限于生物族系，而是适应动物的实际需要而存在的。这说明韧性的不同类型对陶瓷的应用也将具有重要意义。

12.2.2 牙齿

牙齿是为耐磨、抗腐蚀目的而"设计"的一种材料。哺乳动物的牙釉质中含有 95Vol% 的棒状羟基磷灰石。在老鼠的牙（图 12-2）中，棒状的羟基磷灰石在交替的层中相隔 90°排列，当然，其它的排列方式也是可能的。棒的直径约为 2μm，是由宽约为 50nm 的长晶体构

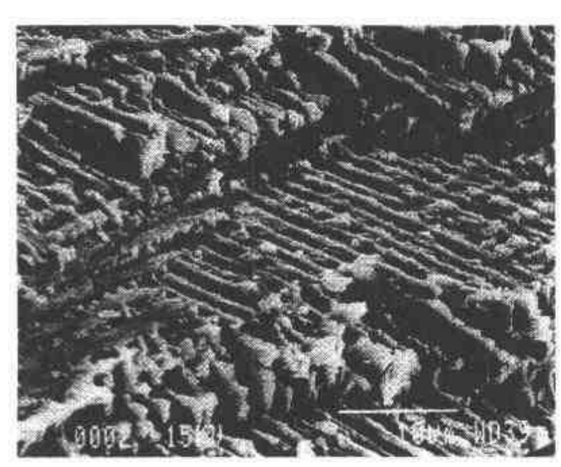


图 12-2　老鼠牙釉中交错的羟基磷灰石棒

成的。关于釉质断裂行为的研究工作一直很少。该材料比珍珠层的韧性和强度都低(表 12-1),没有迹象表明有机质对断裂韧性起了作用。据信蛋白质组分控制着形貌的生成。

研究者也描述了一些其它的牙齿结构,这似乎为开发韧性陶瓷构件提供的教材。*Patella vulgata* 帽贝(Runham 等,1969)在齿尖含有 78wt%的针铁矿和 13wt%的氧化硅,而在尖的背侧含有 9wt%的针铁矿和 75wt%的氧化硅。整个牙齿在牙尖方向上硬度和无机质含量呈升高趋势。*chiton* 和 *gastropod* 的牙与帽贝一样,在牙的尖端含有铁磁体,而在内部含有碳酸羟基磷灰石或非晶的磷酸铁。有机质的基体含有几丁质,是节肢动物起结构支撑作用的主要的聚合物(Lowenstam 和 Weiner,1989)。

12.2.3　骨

• p.57 •

一些骨架材料很像复合材料或颗粒增强的聚合物,因其矿物相的含量在 20Vol%到 70Vol%之间(表 12-1)。其模量要显著低于陶瓷,但强度和韧性较高。骨是一种由不同含量的羟基磷灰石小片增强的胶原蛋白基复合材料,羟基磷灰石的含量从鹿角中的 20Vol%可变化到企鹅的肱骨的 50Vol%(Currey,1984)。在此范围中,杨氏模量在 4GPa 到 28GPa 之间,弯曲强度可在 30MPa 到 300MPa 之间变化。在无机物含量较高条件下,企鹅骨断裂韧性随其矿物含量的增加从 $6kJ \cdot m^{-2}$降低到 $2kJ \cdot m^{-2}$。牛骨的 K_{IC}值约在 $5MPa \cdot m^{1/2}$,但不同样品之间会有明显的变化(Behri 和 Bonfield,1980)。

骨这些性质明显存在各向异性。Lewis(1990)收集了杨氏模量的数据,显示杨氏模量的轴向与径向比在 1.5—3 之间。在弯曲强度上也存在相似的各向异性。然而,鲸的听小骨是很有趣的另一种情形,它含有高的矿物含量,66Vol%,模量也很高,但强度韧性很低。该材料是各向同性的,据推测这是其弹性性质优化的结果,而与提高承载能力无关。

生物复合材料的这种行为可与合成的颗粒填充的聚合物作一比较(表 12-3)。Bigg(1987)描述了的 Noryl 的性质,它是一种填充了片状的滑石的聚苯氧和聚苯乙烯的坚韧的掺混物。含 30Vol%滑石时,模量从聚合物的 2.2GPa 提高到 6GPa,强度从 48MPa 提高到 70MPa,而冲击强度下降到原来的 1/8。更高的填充物含量是不实际的,因为那样会丧失韧性。上述规律适于有牢固界面的复合材料,对于界面结合很差的 ABS 滑石体系(ABS 是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物),其强度随填充物的增加而降低。

如表 12-4 所示,找到能与骨保持力学性质匹配的矫形材料是困难的。Bonfield(Bonfield 等,1981;Doyle 等,1991)开发了一种聚乙烯/羟基磷灰石复合材料作为可能的骨替代材料。弹性模量随矿物相含量升高,在 48Vol%达到 9GPa。强度约为 25MPa、K_{IC}为 $3MPa \cdot m^{1/2}$。当矿物相含量更高时,复合材料的脆性变得无法控制。这样,只能使用在骨成分范围的低模量的一端,强度因而很低。从中得到的教训是复合材料的成分固然重要,

但是形貌、可能还有界面的结合也是不容轻视的因素。Bonfield 避免使用偶联剂，以免影响骨替代材料的生物相容性。

· p. 58 ·

表 12-3 合成和生物复合材料的性质

	体积分数 (%)	模量 (GPa)	强度 (GPa)	破坏应变 (%)	断裂功 (J·m⁻²)
连续纤维 PEEK/AS4[a] 薄层成型化合物	61	140	2200		1900
		10	130		
聚-1,4-丁二醇对苯二甲酸脂/玻璃珠	25	4.9	95		
聚-1,2-乙二醇对苯二甲酸脂+短玻璃纤维	35	20	165	1	3200
骨(牛的股骨)	41	20	220	10	1700
胶原蛋白(腱)	0	3	100		
羟基磷灰石	100	110	100		
聚-1,4-丁二醇对苯二甲酸脂	0	3.3	60	275	7300
E 玻璃	100	70	3000		

[a]PEEK：聚醚醚酮。

表 12-4 骨与骨替代材料的力学性质

	模量 (GPa)	强度 (MPa)	K_C ($MPa\cdot m^{1/2}$)	韧性 G_c ($J\cdot m^{-2}$)
外皮质骨	7—30	50—150	2--12	600—5000
氧化铝	365	3	40	
钛合金	106	900	80	10^4
聚甲基丙烯酸甲脂	3.5	70	1.5	400
聚乙烯	1	30		8000
聚乙烯/羟基磷灰石,40%	5	22	3	1800
聚乙烯/羟基磷灰石,50%	9	26	3	1000

甲壳类动物的外皮(如蟹壳)的情况跟骨很相似。如昆虫外皮，其基体主要是几丁质(chitin)，但为碳酸钙所矿化，碳酸钙是以方解石或非晶形式存在的(Lowenstam 和 Weiner，1989)。方解石能沿着几丁质纤维方向长成细长的晶体。

12.2.4 海绵动物骨针

海绵动物(*Porifera*)的骨架是由在囊泡中形成的氧化硅棒首尾相连构成的构架。氧化硅棒的形状可以很复杂。典型尺寸为直径 10μm，长 100μm。

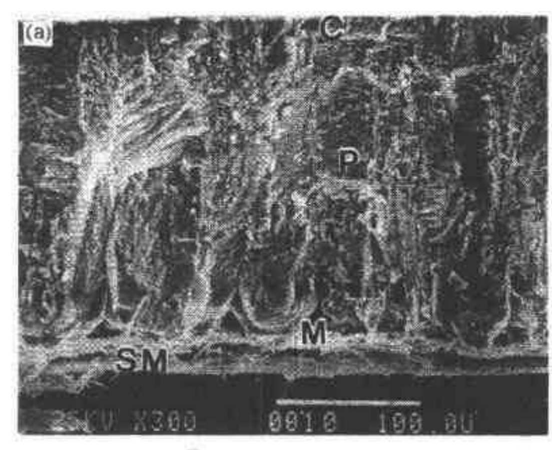
有一个氧化硅宏观沉积的例子，即巨硬化石的形成，它是几个海绵动物共同用于把它们固定于海床的一根棒(Levi 等，1989)。在 1 千米深的海中发现的 *Monoraphis* 海绵动物，可形成直径在几个毫米、长 1m 的氧化硅棒。氧化硅棒是沿着一个有机质的轴心同心沉积而成的柱。这种氧化硅棒中的水含量是 9Vol%。杨氏模量是 36GPa，约为氧化硅的一半，弯曲强度是 600MPa。人们认为这种层状结构有利于提高强度，并且能降低起始缺陷的尺寸。

12.2.5 玉

玉是一系列韧性的矿物，它虽说不是生物材料，但它具有与生物陶瓷非常相近的纤维结构。这种纤维状的形貌来源于翡翠或软玉中环状的硅化物结构。Rowcliffe 和 Fruhauf (1977)报道了玉断裂韧性 K_{1C}值从 2—5.5MPa · $m^{1/2}$，强度从 22—74MPa、断裂功 G_C 从 270—990J · m^{-2}。预制裂纹试样的 K_{1C}值 3.7MPa · $m^{1/2}$，断裂功 G_C 为 1840J · m^{-2}。作者还指出：玉的断裂功要显著高于陶瓷，但 K_{1C}值与陶瓷相似。Bradt(1973)的测量结果显示翡翠的韧性低于软玉，纤维状的织构也不如软玉明显。Wu 等(1990)指出，一种高度定向纤维状的角闪石在垂直纤维断裂时强度较高，而在平行于纤维断裂时韧性明显得要高。然而，这种高韧性(K_{1C}=16MPa · $m^{1/2}$)伴随着突然性破坏同时出现。增加纤维长度和缩小纤维直径都会使韧性提高。

· p. 59 ·

以上关于玉的研究表明，纤维状的结构能表现出高的断裂功和 K_{1C}值。纤维的尺寸对强度很重要，因为它可将缺陷的尺寸限制在纤维直径的尺度上。长径比对改善韧性很重要。K_{1C}，G_C 测试方法，突然性破坏和非突然性破坏的出现，这几者之间的关系还不清楚。玉的韧性高，又可加工，故而享有美名。对于软体动物贝壳，在显微结构的优化与预计的加载机制之间似乎存在着相似的依赖关系。



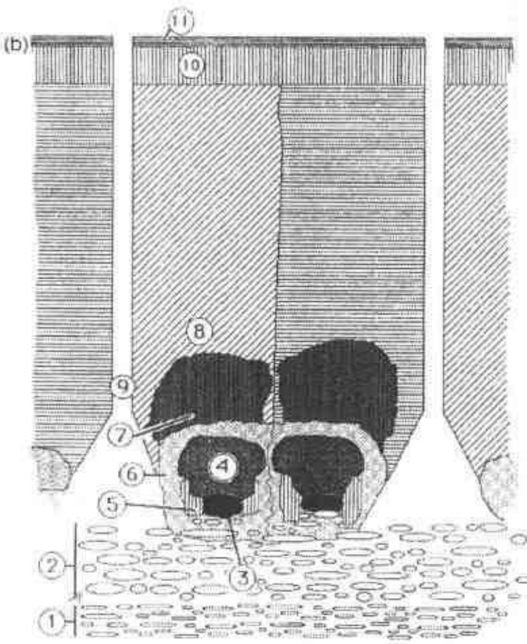


图 12-3 鸟类蛋壳的结构 a)断裂表面的显微结构，蛋壳区域：SM. 壳薄膜；M，乳突；P，柱状细胞；C，表皮素。b)矿化区域的示意图(A. H. Heuer，L. Kuhn 和 M. Agarwal，Case Western Reserve University)

12.2.6 蛋壳

一份最近的报告仔细研究了蛋壳的结构和形成过程(Fink 等，1992)。蛋壳是一种非常有趣的生物结构，在输卵管中，方解石向包覆着蛋的一个有机膜上沉积形成蛋壳。在该过程中，有机膜一旦形成就不再涉及直接的细胞过程，而仅仅依靠沉淀物质受控的分泌来完成了。这预示着我们可以人工重复这一过程而不必复制极其复杂的细胞基体。

蛋壳的整个厚度是由密排的柱状物构成的，柱状物是一系列方解石柱体，方解石的内侧一端逐渐缩小变圆，端点连在有机膜上。这种结构与熔铸金属的柱状晶区非常相似，其有机质含量是 2%—4%。在柱状细胞中含有 1μm 见方、0.3μm 厚方解石晶体，晶体呈砖

状图案，并且其长轴方向平行于蛋壳的表面（图 12-3）。柱状物之间相连的区域很可能富含基体聚合物，主要是蛋白多糖。在柱状细胞的底部的无序区可充当生长中的雏鸟的钙源。该区域发生的溶解可能有利于雏鸟出壳在内部啄开蛋壳。

· p. 60 ·

有人已经报道了对蛋壳力学性能测量的情况（Vincent，1990），但由于蛋壳的气孔率和非对称性，几乎不可能进行强度测量。

通过对蛋壳形成过程的研究，我们急切要弄清楚的关键问题是如图 12-3 所示的有序结构的形成机制，在该过程中结晶中的固态聚合物、钙和碳酸离子、生长阻碍物质和可溶性基体聚合物顺序分泌得到了这种有序结构。

12.2.7 硅藻和颗石

含硅酸盐的硅藻是单细胞生物，其外壳是嵌有十分清晰孔花样的氧化硅。硅藻细胞的壳完全包覆了硅藻。细胞的壳分为两个半片，每--半在生长中都为膜层所包裹。值得注意的是这种结构具有尺度为 100nm 的花样，预示可通过仿生工艺制备小尺度的器件（Li 和 Vikcani，1984）。

单细胞能进行光合作用的藻类（颗石藻）被包裹在一个复杂的方解石壳一颗石中。全长约 0.5μm、形状很像叉形的方解石单晶体组装起来形成了这个壳。这种独特的晶体生长也是受到周围有机膜的控制（Young 等，1992）。

12.2.8 制备新材料的前景

以上的例子预示了在仿生结构材料的一些近期的目标，包括：

a）低温下使用的韧性陶瓷，其结构特征是以薄的有机膜结合细长的晶粒；

b）具有纤维显微结构的高温陶瓷，在几倍于纤维长度的尺度上是各向同性的；

c）具有骨性质的大量纤维填充的复合材料。

原则上说，以上的材料应该具有能从碳化物、氮化物或氧化物陶瓷可成型的能力。从长远来看，还应能够制备更为复杂的复合材料，这将在本章的结尾讨论。

在囊泡中形成颗粒的例子显示，可采用类似的方法在复杂形状的结构中形成陶瓷粉体，通过溶液工艺而不是如集成电路中使用的气相过程，并使陶瓷粉体形成非常精确花样结构。

12.3 生物学的工艺方法

通过模拟生物材料来控制复合材料的形貌，可采用以下几种办法。在一些情形中，有可能采用生命体直接制备出希望得到的制品。利用这种办法通过微生物制备无机粉体显然是可行的，但在可预见的未来，不大可能通过大量的动物细胞来制备大尺寸的材料。

另一种办法是完全采用人工的方法，如流延或匀胶来得到需要的结构。这将在“纤维和层状陶瓷”主题下讨论。此外，我们还可研究生物材料的形成过程，然后对生物过程加以改造来制备材料。

· p. 61 ·

生物矿化方法是多种多样的。在受控程度极低的条件下，形成牙龋的微生物 *Streptococcus sanguis* 和 *Corynebacterium matruchotii* 能在低过饱和度下形核，这跟种晶上形成的羟基磷灰石很相似。*S. mutans* 和 *S. sanguis* 能分泌多糖、右旋糖苷和葡聚糖，构成磷灰石生长的粘结性的基体。最终得到了韧性的连续的复合材料(Boyan 等，1992；Brooker，1979)。

珊瑚的矿化也完全发生在微生物体的外部，但需要将溶液浓度保持在与细胞表面相近的水平，并且要提供形核的位置。骨的矿化虽是发生在细胞之外，但需要在性质和溶质浓度为细胞控制的基体中进行。对海绵动物和许多单细胞动物，矿物是在有机膜包覆的囊泡中形成的，完全是细胞内的过程。

根据颗粒成核过程中生物界面的作用，Mann 给出了一个生物矿化过程的分类(Calvert 和 Mann，1988)。取决于基体是否：(Ⅰ)是被动载体，(Ⅱ)提供特定的形核位置，(Ⅲ)受膜控制的生长，(Ⅳ)控制形核的位置和取向，可分为 4 个类型。由于生物过程千差万别，所以任何这种分类都是人为的和不完善的。

为了制备仿生材料，可能需要突出另一种分类方式。我们可区分两种工艺体系。一种是矿物是在细胞中的囊泡内形成，周围环绕的膜控制着腔体中反应物的浓度。此外，形状的控制是通过综合控制膜的形状和形核表面来完成的。在第二种类型中矿物在细胞外并可能在生物体外进行。该过程主要通过受局部溶质浓度控制的简单沉淀来完成，同时也受聚合物和非聚合物形式的生长阻碍物质和可能是提供形核位置或择优取向的固态聚合物等物质调节。

12.3.1 囊泡中的矿化

作为一个囊泡矿化的例子，海绵动物的骨针曾被详细研究(Garrone 等，1981)。在上面已经描述过骨针的成分和性能。很明显，氧化硅是在细胞中以硅酸[$Si(OH)_4$]形式传输，原硅酸可能为邻苯二酚或其它氢氧根化合物所螯合以提高溶解度(Sullivan，1986)。但没有已知的酶参与了氧化硅的新陈代谢或传输。硅酸通过膜传输到液泡中。改变 pH 可在囊泡中达到过饱和。海水对氧化硅大致上是饱和的，对石英则是过饱和的。所有生物来源的氧化硅都是无定形的。因此，在细胞外的环境中生长的沉淀物将是不稳定的。

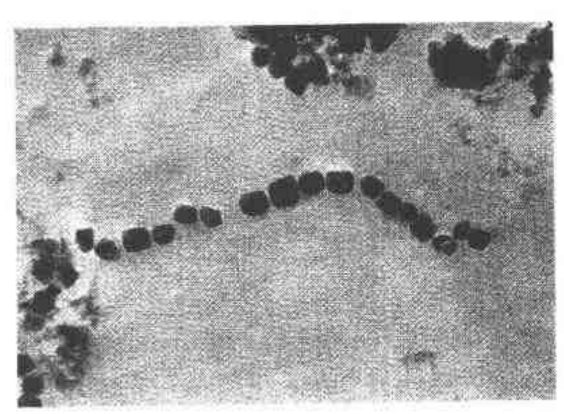


图 12-4 细菌中的铁磁体颗粒(S. Seraphin 和 K. Law，University of Arizona)

• p. 62 •

控制形状可采用两种办法。骨针的内部存在着直径 0.1μm 线状有机物，其成分可能是蛋白质。氧化硅最先沉积在这条线上。对硅酸盐硅藻，形成了复杂的层状结构，并发展成为硅藻的壳。这些结构形状的形成可归结于外部膜作用的结果，而膜似乎反过来又受细胞骨架的控制。

一系列析出物，析出物具有结合有毒物质的作用，如酵母析出硫化镉(Dameron 等，1989)，或是能够向吞噬自身的敌人还以毒剂，如在包括多刺梨(Rivera 和 Smith、

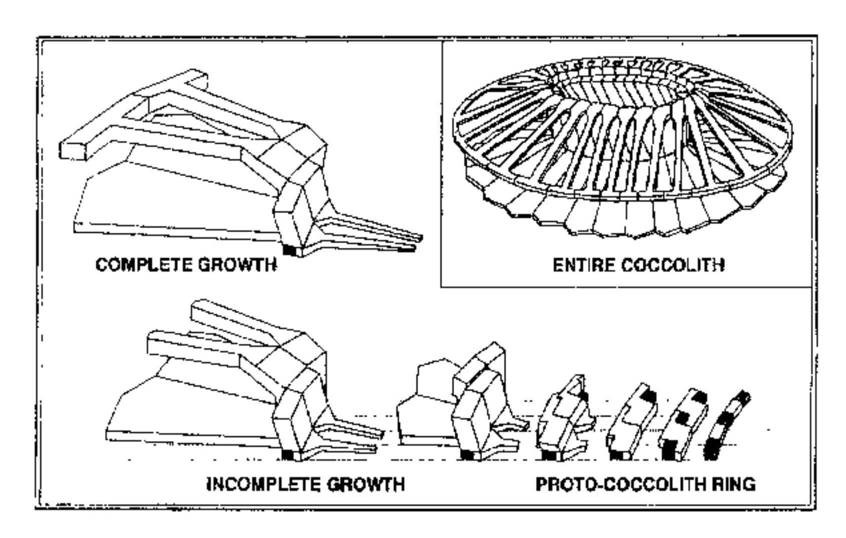


图 12-5 *Emiliania huxleyi* 颗石的生长过程(Young 等,1992)

1979)植物中存贮草酸钙。

Aquaspirillum 中铁磁单晶体的生长明显地是通过含铁凝胶中沉积得到的,之后铁(II)穿过膜到达生长的晶体表面进行反应(Frankel 和 Blakemore,1984;Mann 等,1984)。这种晶体的形核过程尚不清楚,但在囊泡膜上可能存在着一个特定的区域是为形核服务的。

12.3.2 细胞外矿化

虽然有人研究了珊瑚的细胞外矿化,但具体的机制还未明了。Constanz(1986)已证实霰石是在珊瑚所产生的核心上生长的。这些形核中的核心的确含有方解石晶体,霰石似乎就是在这些晶体上形成的。Constanz 认为这就是主要的控制机制,而不存在对局部溶质浓度的受控调节或是分泌聚合物以调节生长。然而,结晶过程在阳光下会快一些,因为藻类的光合作用降低了海水中的二氧化碳的浓度,从而改变了碳酸氢盐/碳酸盐之间的平衡。测量到的生长速率是每天 22μm,但当在东太平洋出现厄尔尼诺(El Nino)现象水温升高后,速率降低到零。

• p. 63 •

哺乳动物平衡器官中的方解石晶体(平衡石)是受控的细胞外结晶的一个相似的情形(Mann 等,1983)。很明显可以看出,几个微米长的单晶确实具有有机质的内核,外部则覆盖有细胞挤出的形核位置。向内核的定向形核造成晶体的径向生长,随后形成一个整体。

12.3.2.1 贝壳生长

位于套膜和壳之间的组织内有一包液体,软体动物的壳就与之相连。该液体中的碳酸钙浓度具有几倍的过饱和度,几乎与海水中一样。在生长前沿附近的区域,离子浓度可能更高,但尚未得到验证。软体动物的壳和蛋壳的形成是与碳化脱水酶相关的。这种酶可将二氧化碳和水转化为碳酸氢根离子,这通常是一个很慢的平衡过程。这样就可以用较高的速率向壳输送碳酸盐,但同时也产生氢离子,必须从生长前沿上除去(Wheeler,1992)。

贝壳珍珠层边缘的电子显微照片显示了砖和灰浆结构中许多空的"灰浆"层。这暗示

着有机质的隔层是最先形成的,并随后加以填充。然而,如果在制备样品时会发生溶解的话,这样的结构是有利的。当然,晶体也可能是在开放的聚合物层上生长,然后再为一层新的有机质层所包覆(Lowenstam 和 Weiner,1989)。这两种解释都存在很多疑点。

有机质的"缝"包含多达五个层次(图 12-6)(Lowenstam 和 Weiner,1989)。外层表面是酸性蛋白质,富含聚天冬氨酸,与硫酸脂糖单元相连。预料这种结构可与溶液或晶体表面的离子发生相互作用。两面上内部的两层是憎水的丝状蛋白质,中间的区域是晶态的多糖几丁质。这样,这种结构中间是几丁质层,再外层是柔韧而可延展的丝状蛋白质层,它可能起提高断裂功的作用,而最外层则控制着晶体的生长。

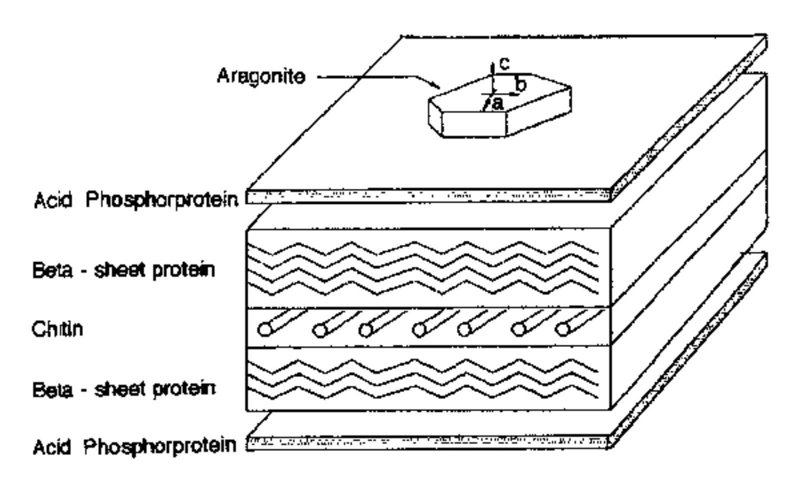


图 12-6 在贝壳珍珠层中,文石之间聚合物的五层结构(根据 Lowenstam 和 Weiner,1989)

· p. 64 ·

最近,Keith 等人(1993)分析了贻贝、鹦鹉螺和鲍鱼中高分子。只在鹦鹉螺中发现了 N 乙酰葡糖胺这种几丁质的特征成分,而在鲍鱼和贻贝中都未看到,这说明五层模型并非普遍正确。

一些研究者研究了可溶性壳蛋白质对钙盐晶体生长的阻碍作用。Addadi 和 Weiner (1985)证实蛋白质可通过粘附在特定晶面上以改变晶体的形貌。Sikes 等(1991)指出多糖酸可减缓碳酸钙的生长,并且在 15 多糖单元以下减缓作用随多糖链长度而增强。软体动物蛋白质可结合到生长中的碳化钙晶体中,从而断裂方式从而剥落变为贝壳状破坏,然而还不能肯定强度会有实质性的变化(Berman 等,1990)。

已经很清楚,聚合物能很有效地阻碍晶体生长,但对它如何诱发形核还知之甚少。有人提出,同样的聚合物在溶液中阻碍晶体生长,而与晶体表面相连时却充当了形核剂(Crenshaw 等,1987)。在阴离子聚合物存在条件下,软体动物壳中层状的基体聚合物会诱发碳酸钙生长。Addadi 和 Weiner(1985)已经指出当阴离子蛋白质吸附于玻璃表面时,具有相似的作用。Rieke(1987)和 Addadi(1987)已经指出聚乙烯上的羧基基团或聚苯乙烯上的硫酸根基团可诱发形成附着的碳酸盐晶体,其(001)面与表面平行。然而,值得注意的是这种作用并不显著,被吸附的晶体数目是较低的,每 cm^2 几百个。Wheeler(1991)已指出这要归结于形核作用或是由于核心一旦形成就被吸附在表面的缘故。Crenshaw 等(1987)证实壳蛋白质对形成羟基磷灰石也很有效。这样,这种作用既不是很强也不很特定。

12.3.2.2 骨矿化

骨的矿化或许可以看作一种比珊瑚形成更高级的形式。其沉淀过程也是发生在细胞外的，但是受到了周围基体对矿化的导引作用的影响。Lowenstam 和 Weiner(1989)最近综述了这方面的内容。虽然有关的研究已经很多了，但是骨的形成过程非常复杂，依然未能得到很好地了解。牙本质、钙化的腱和钙化的软骨跟骨有很多共同之处。

骨中的矿物质是羟基磷灰石，一种碱性的磷酸钙 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 其中含 4%—6% 碳化物替代物和磷酸一氢盐。该矿物质非化学计量现象可能大多出现于表面的地方。这种羟基磷灰石晶体是片状的，尺寸约为 50nm×25nm×3nm。电镜照片显示晶体的中间有暗线，可能是磷酸八钙层，这一层很可能是起始沉淀物。

在许多情形下，认定骨晶的证据是与基质泡囊有关的。这些泡囊是细胞膜上长出来的芽，它们富含各种磷酸酶，羟基磷灰石就首先在泡囊膜中形成了。当发生整体矿化时，这些最先出现的随机排列的晶体似乎消失了，其作用也不清楚(Sela 等，1992)。

· p. 65 ·

随后发生的矿化是与胶原纤维相关的。存在这样一个未解决的问题：是否无定形磷酸钙产生于羟基磷灰石形成之前，以及磷酸八钙是否如前所提到的是起始的沉淀物。很久以来一直相信，胶原蛋白可使羟基磷灰石形核。胶原纤维是由三股螺旋棒状物拧成的束构成的，束之间相隔 36nm 首尾排列起来。相邻的纤维交错 1/4 排列。结果是纤维在螺旋的 68nm 周期的首尾存在间隙。这个间隙对在矿化的早期显得很重要，因为在这个地方可以集中酸性的基团，可能充当形核的位置。片状的羟基磷灰石最终在胶原蛋白纤维中形成平行的堆垛。

在更为宏观的尺度上，新生成的长骨是含一定的矿物质的软骨。成骨细胞向骨的末端传递矿物质，促进矿化。软骨在靠近骨末端的一侧留有一个平面，在这个区域中新的基体不断生成并随生命体的生长和骨的加长而钙化。骨的加粗是向一个包裹着外表面的膜沉积完成的(Engfeldt 等，1992)。

骨并不是静态的，而是不断地发生着被吸收和再沉积。这就允许骨的应力分布发生改变。关于应力的感知并相应地产生适当的生长形貌的机制还不清楚，但有人认为是压电效应。

在受损伤的组织中可发生病理矿化(Daculsi 等，1992)。损伤后的腱和关节中可发生矿化，并导致发炎和疼痛(Calvert 和 Dieppe，1982)。很明显，正常的体液和组织对羟基磷灰石而言都是过饱和的，但是矿化却被阻止了。焦磷酸盐($P_2O_7^{4-}$)可能对生长起了阻碍作用；由于酶的作用它在身体中周转得很快，并强烈地阻碍形核。基体囊泡中的磷酸酶的作用可能就是在矿化区域去除焦磷酸盐。

直到最近为止，在实验室通过细胞的组织培养来生长骨还是不可能的。现在，可以从新生组织中提取骨细胞，再在逐渐矿化的胶原蛋白垫上生长(Heuer 等，1992；Robey，1992)。

如同贝壳的情形，确定胶原蛋白和可溶性蛋白质在控制骨矿化中的角色也是十分令人感兴趣的。已经有人指出胶原蛋白对体外试验中的羟基磷灰石有形核作用，但效果之差令人失望(Koutsoukos 和 Nancollas，1987)。已经证实在连接有机膦酸酯[$(CH_3O)_2P=O$]

的聚合物存在情况下,各种不溶性聚酰胺可充当有效的羟基磷灰石的形核剂,但对晶化的作用很小,比在羟基磷灰石晶种上晶化所需的速率低3个数量级,比在胶原蛋白上一块正常情况下类似的表面积也要小20倍(Dalas等,1991)。

我们将骨的"工艺过程"总结为以下几点:

· 有机质的基体首先布置好,然后进行矿化;

· 通过晶片的挤出式生长,长骨长;

· 形核与生长的详细过程尚不清楚;

· 矿物生长阻碍物质很重要,因为它可避免不希望的矿化发生,而溶液整体上总是处于过饱和状态条件下。

· p. 66 ·

· 形成了具有精确形状、以无机盐组成形式出现的细小晶体;

· 胶原蛋白纤维结构作用下,这些晶体平行排列;

· 生物体含有很多种胶原蛋白,但大部分不矿化。

12.3.2.3 *矿化方法总结*

根据前述例子,我们能尝试从中得到一些规律来,当然我们还要记住在生物学上是多样性优于一致性。主要的生物矿化物质是碳酸钙、羟基磷灰石和氧化硅。形成复杂形状矿物时,碳酸钙和氧化硅都是在泡囊中形成的。所有这三种矿物质都可在细胞外的基体上在细胞控制下形成,对于氧化硅细胞外矿化发生在一些软体动物的牙齿中(Runham等,1969)。碳酸钙和羟基磷灰石都可以通过控制矿化从过饱和溶液中得到。蛋壳和珊瑚是形成碳化钙的例子,对于羟基磷灰石的例于如过饱和发生在唾液中。这样,对晶态和非晶态沉淀物的处理并没有本质上的区别。

氧化硅在植物和海洋动物上的矿化是很有限的,这很可能是由于氧化硅的溶解度低,因而必须要吞吐大量的水才能得到大量的氧化硅。在需要更高力学性能时,很明显海洋动物使用羟基磷灰石而不是碳酸钙。另外,脊椎动物中羟基磷灰石占据主导地位说明由于环境中缺乏磷而造成的需要贮存大量的磷酸盐。除牙齿外,我们没有理由相信生命选择矿物质的根本依据是本征的力学性能。

形状复杂的小晶粒的生长发生在泡囊中,随后它们组装在一起。在细胞外的生长则可形成块状的大固体部件。在每个细胞外矿化的体系中,都存在一个生长前沿,在那里发生矿化。在该前沿前端的细胞控制着形核过程,在完全致密化之前,晶粒长大,继续生长到距离生长前沿100μm处。生长1μm或更小尺度的结构是受过程的动力学和热力学因素控制的,更大尺度的形貌则由细胞直接控制。

生物学上的生长速率通常被认为是很低的。骨和鹿角最大的生长速率可达到每天几个毫米。在此要涉及两个重要的速率。一个是单独晶体或粒子的生长速率,我们希望它能跟在相似过饱和度条件下在体外生长类似的晶体所测得的速率是可比的。第二个速率就是矿化界面整体推移的速率。这部分受提供溶质速率的限制,另外它还取决于相应的有机结构的形成。如果我们打算使用生物方法人工生长部件的话,这些速率就是很重要的,而且它们也将影响细菌发酵法制备陶瓷粒子的速率。

12.4 仿 生 工 艺

· p. 67 ·

根据我们所学的生物学知识，我们可以归纳出可称为仿生的一系列陶瓷工艺方法。在膜中生长粒子可得到形状和尺寸都可控的粒子，并且粒子周围的有机层可防止团聚。在聚合物或凝胶基体上原位形成无机粒子可制备块状的陶瓷和复合材料。此外，可使用更直接的方法复制与生物体中相同结构的层状和纤维复合材料。

12.4.1 粉体合成

制备大多数氧化物陶瓷粉体要通过溶液沉淀途径，随后煅烧除水，长时间研磨以将其尺寸降低到微米范围。制备纳米粉体可通过从稀溶液中沉淀或通过气相反应并在低温收集以防团聚。

精细尺度的碳化物和氮化物粉体可通过气相反应得到，而熔融过程则会得到尺寸更大的粒子。

在向磁磁螺菌（*Aquaspirillum msgnetotacticum*）中形成铁磁体颗粒的图示给出了仿生方法制备粉体的优点。颗粒是亚微米尺寸的单晶体，并为周围的膜有效地分散。从溶液中控制沉淀可得到高均匀尺寸的粉体（Matijevic，1981）。这些沉淀方法是在稀溶液中很慢的过程，因而到目前对制备商业粉体还是不实用的。

12.4.1.1 脂质体中的颗粒生长

人工方法中，在脂质体中形成粒子是与在细胞内的泡囊中形成粒子是非常相似的。在盐溶液中超声处理一种天然磷脂如磷脂酰胆碱，可形成脂质的封闭球状壳（Bhandarkar 和 Bose，1990；Bhandarkar 等，1990）。脂质上的两个碳氢尾部使其有利于形成双层结构，而不是胶束（图 12-7）。随壳层的形成，一些溶液就被封闭在内部了。脂质体可由离心分离

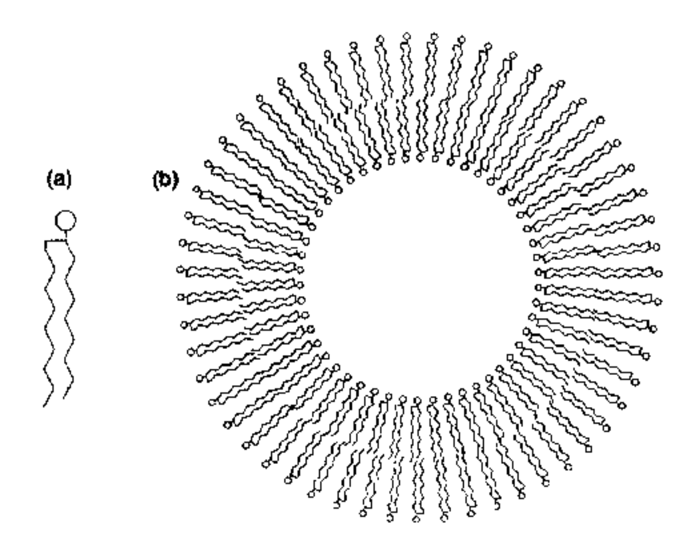


图 12-7　磷脂排列的示意图 (a)排列成双层泡囊 (b)使头部附离子基团朝向内部和外部的水相

出来，并被转移到一个新的水性介质中。氢氧根离子对脂质体层有一定的渗透能力，这样可提高内部的 pH 值，从而诱发脂质体内部沉淀出氧化物。Bose 和合作者(Bhandarkar 和 Bose，1990；Bhandarkar 等，1990)制备了钴铁氧体和氧化铝。Mann 和 Hannington(1988)制备了氧化银、针铁矿、铁磁体。粒子尺寸在 10—50nm 范围。氧化物粒子可在泡囊中的水相介质中形成，而憎水的硫化镉和硫化锌在脂质体膜内形成(Heywood 等，1990)。

· p. 68 ·

以上过程要成为一种制备粉体的工艺方法，对脂质体我们还需要做到这样几点。制备成本必须低，要能达到高固相体积分数，并在高浓度下必须稳定，颗粒要致密并且要择优结晶，而且整个工艺应该在一个合理的快速度下完成。Bose 和合作者(Bhandarkar 和 Bose，1990；Bhandarkar 等，1990)强调了该方法的一个优点是，共沉淀由单个泡囊限制在一个很精细的尺度。因此，能制备出高均匀度的混合氧化物如钛酸钡，而不会因金属化合物不能同时水解而出现偏析现象。

天然磷脂要相对贵一些，因为它要从蛋黄中提取，而且还需要昂贵的提纯过程。对于医药用途，脂质体的高成本并不是一个障碍。已经能够利用脂质体获得化妆品，这预示了它在合成材料方面的前景。人工合成了能形成泡囊的化合物，它含有两条长的碳氢尾链连接着磺酸盐或磷酸盐离子(Fendler，1984)。新的研究工作表明，阳离子和阴离子合成洗涤剂的混合物能立刻形成脂质体(Kaler 等，1989)。这预示着可显著降低成本。

无疑已经可能在 0.5M 或更高浓度的 $AlCl_3$ 溶液中形成脂质体。但现在还不清楚在泡囊中溶液的浓度究竟能保持多高，在泡囊周围可使用多高浓度的溶液，或在高浓度下的泡囊的稳定性如何。对采用这种方法制备粉体，所有这些因素都是至关重要的。

假如所有的粒子都能完全致密，0.5M 的氯化铝溶液相当于泡囊中的氧化铝固相体积分数为 0.7%。获得高密度的一个办法是更逼真地模拟生物体系，并开发一种脂质体能不断摄取金属离子的方法。这可通过采用金属配体的办法解决，金属配合物在母相溶液中是稳定的(或亚稳定)，并且是可溶性的，以便对脂质体有足够的溶解度，可通过脂质的双层被传输到脂质体的内部，然后在那里的条件控制下失稳分解。这是一条可行的途径，只是还不很清楚如何实现它。

泡囊中形成的粒子常常是单晶体，但无序度可能很高，而且也没能得到完整表征。更严格地控制工艺条件，可得到更致密和均一的粒子，在温度更接近 100℃时更是如此。Matijevic 就是采用类似方法从稀溶液中制备致密的粉体的。离子穿过脂质体膜这一缓慢的动力学过程，导致了生成比溶液工艺更稳定的产物，这也是沉淀过程更接近平衡条件的缘故。

· p. 69 ·

12.4.1.2 其它合成粉体的方法

人们也考察了制备粉体的一些相关的方法。在水包油或油包水(反向)体系乳液中，醇盐水解得到粉体(Hardy 等，1988)。但是这些体系缺乏如泡囊那样的稳定性，因而形成的粉体易于团聚。微乳液是表面活性剂浓度很高条件下形成的稳定相，水：油：表面活性剂在适当比例时，可形成层状或棒状的相。这一方法已被用于制备氧化物粉体(Inouye 等，1982)。跟传统乳液一样，如果水解发生在油相，水向醇盐输送而不是醇盐向水输送，就会

发生粒子的团聚。在粒子长大后和分离之前进行表面处理，可以稳定粒子，有人已经用该方法处理了砷化镉粉体(Steigerwald 等，1988)。

这类工作的目标是开发一种方法，以得到能分散均一的亚微米粉体、固相含量是30Vol%～50Vol%、而且不团聚的悬浮体。以便可直接用于浇注陶瓷生坯。这些方法前景很好，但还待完善。

铁蛋白是一个含 24 个亚单元的蛋白质，这些亚单元围成一个笼子形状，笼子的中心是一个直径 8～9nm，含 2500 个铁原子的氧化铁的核。铁原子可以被除去，留下一个的空的壳，即脱铁铁蛋白。Meldrum 等人(1991)用脱铁铁蛋白合成了硫化铁，氧化镁和氢氧化铀粉体。氧化铁和二氧化锰可通过在弱碱性条件下氧化 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的溶液，在铁蛋白中形成。据信铁蛋白的基团可催化氧化反应并促进沉淀物析出。

更进一步的一个方法是生成聚合物或凝胶的模型腔，以容纳粒子生长。交联的右旋糖苷或离子型聚苯乙烯球为水泡胀后，与硅的醇盐反应可得到陶瓷粉体，不过这种制备的粉体还是较粗，10μm～1mm(Hardy 等，1990)。但是，如同聚合物橡胶乳液，该方法可加以改造以制备更细的粉体。

在一个相关过程中，我们已开发了一种形成聚合物“模型腔”的方法，以能生长具有特定形状的陶瓷粒子(Burdon 和 Calvert，1992)。浇注和提拉一个由两相构成的聚合物膜，使其中不连续相呈棒状。这个膜可为钛的醇盐所泡胀，并且优先溶入细长的棒状聚合物粒子相中。随后对膜进行电解质处理，就可形成细长的二氧化钛颗粒(图 12-8)。不同的提拉处理可以改变二相聚合物膜中聚合物分散粒子相的形状。Mark 和合作者(Wang 和 Mark，1990)使用相似的工艺拉长了聚合物中的一个聚合物粒子相。如果将有机物烧掉，并煅烧，可以得到棒状的细晶二氧化钛。从目前的制备工艺看，棒状粒子是从 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 中得到的，所以是多孔的。采用上述方法制备棒状陶瓷粉体需要满足以下条件：聚合物体系可为更高体积分数的醇盐所泡胀，以及使起始沉淀的粒子具有更高的密度。改变聚合物-醇盐的相容性和工艺条件应该能达到以上目标。

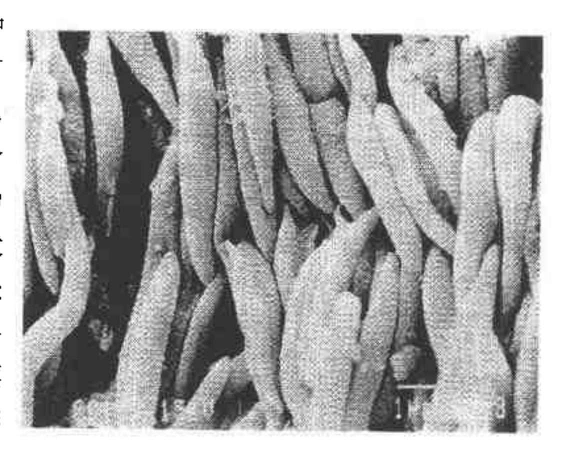


图 12-8　在定向的聚合物基体上生长的细长氧化钛颗粒，聚合物已经烧掉

· p. 70 ·

12.4.1.3　细菌发酵

人们很早就利用细菌发酵来生产水溶性聚合物了。近些年来，ICI 已经在商业上小规模地制备聚羟基丁酸脂了。这种能形成纤维的塑料具有与聚丙烯相似的性质，而且是能够生物降解的。许多种类的细菌以细胞内颗粒的形式形成化合物以贮存碳，这与根块植物贮存淀粉相似。适当条件下，细胞干重的 80%是聚合物。发酵可形成真正意义上的聚合物材料，这预示着无机粉体也可采用相似过程进行商业规模生产。

在缺乏对粒子生长周期和依赖条件具体了解的情况下,似乎有理由假定其周期在几个小时到一天的量级上,而为了保证充足的营养供应,细胞密度则为每升约 10^{12} 个。其最终生产成本与制备聚羟基丁酸脂可能具有类似的变化规律。目前一磅多羟基丁酸脂卖 15 美元,大规模生产后可降到 3 美元。

12.4.2 块体部件

12.4.2.1 纤维和层状陶瓷

考虑到含少量残余有机物的层状和纤维陶瓷的韧性,在本综述的第一部分我们把这一部分内容从生物材料中抽了出来。有几个研究小组正在研究复制这些结构的方法,尽管他们并不都把自己的工作归入仿生之中。

关于贝壳和牙齿的性质,我们希望模拟的是如下结构,其中聚合相是连续的,并且体积含量少,粒子相尺寸在亚微米量级,细长的晶粒定向排列,与暴露的表面相平行。

Aksay 和合作者描述了制备层状碳化硼和铝复合材料的方法,碳化硼采用流延法制备,部分烧结后其中的孔为铝所填充(Yasrebi 等,1990),得到的材料韧性很高(K_{1C} = 14MPa・$m^{1/2}$),强度在铝含量为 30Vol%时达到 950MPa。

渗透方法的明显缺陷在于渗透前需要一个连续的无机物的相,这样,韧性的基体不需要有多大的变形,就为裂纹提供了易于扩展的路径。对于陶瓷粒子紧密堆积的最优结构形式,渗透法也不很成功。

・p.71・

Clegg 等人(1990)采用石墨分隔层制备了 200μm 厚的碳化硅层状材料,烧结后得到的材料与贝壳珍珠层的结构很相似,只是尺度大了 400 倍。其三点弯曲强度为 633MPa,断裂韧性 K_{1C}为 15MPa・$m^{1/2}$,平均断裂功为 4625J・m^{-2},而块状碳化硅只有 62J・m^{-2}。Clegg(1992)进一步的工作指出,可以把层状材料当作无缺口的碳化硅梁来处理,这些梁互不相关,并顺序断裂。石墨层厚度大于 3μm,厚度变化的作用就很小了。可能是由于碳化硅对石墨层的桥接作用,在石墨层更薄时,裂纹是从分层裂纹的尖端沿着界面扩展的。由于氧化,该材料只能在空气中用在 600℃以下。由 150μm 挤制的氧化锆纤维构成的类似结构具有 10 倍于块体材料的断裂功。

Halloran 和合作者(Baskaran 等,1993)制备了陶瓷纤维生坯、涂覆石墨涂层后干压。得到的坯体脱脂后在还原气氛下烧结。聚合物粘结剂从纤维中烧掉了,纤维烧结后得到了多晶的棒状体,周围环绕着石墨界面层,其断裂韧性很高。纤维生坯法的优点是在热压过程中纤维可通过变形使石墨界面层变得很薄。致密的纤维会使纤维周围的弱的基体形成较大的空间。

有人(Yamamura 等,1989)从聚钛碳硅烷为前驱体纤维制备了纤维复合材料。纤维生坯的纺织体热压得到了由紧密堆积的六边形纤维构成的致密陶瓷体。据报道密度达到 90%理论密度时,拉伸强度为 400MPa,在弯曲实验中应力-应变曲线表现出复杂的断裂行为,最终的断裂应变是 2%,据推测其断裂功很高。

Folsom 等(1992)制备了 630μm 致密氧化铝层与约 100μm 厚的碳纤维-树脂层的复合材料。三点弯曲试验显示裂纹平行于碳纤维断裂时,为突然性破坏,几乎没有层的分离;

而当裂纹垂直于碳纤维时，就能顺次观察到层的断裂，裂纹的束缚，层的分离，下一层的断裂，这跟 Clegg 等人(1992)看到的很相似。起始断裂的应力则受氧化铝强度的限制。

Clegg(1992)发现石墨-碳化硅界面与碳化硅断裂能之比为 0.18。相应地，Kendall (1975)作了计算，提出 0.1 或更小的比值是裂纹偏转所必须的。Evans 推导的值是 0.25。另外，摩擦系数应小于 0.1。对于纤维强度分布的突然变化较为合理情况下，复合材料的断裂韧性预计会随纤维的直径而增加。同样，对长径比和体积分数固定的短纤维或片状体，复合材料的韧性随纤维直径而增加。然而，这是与一个很自然的偏见相矛盾的，即假定更精细的显微结构是更有利的。另外，这一点也没有在亚微米和微米尺度的纤维所验证。在此没有考虑纤维强度因直径减小、缺陷尺度降低而提高的贡献。

· p. 72 ·

珊瑚具有孔洞和方解石相互渗透的网络，有人用珊瑚制备了仿生结构材料(White 等，1972；Skinner 等，1978)。将其中的有机物残余除去，在孔中填充树脂，然后将碳酸盐溶解掉，替换上金属或陶瓷。珊瑚孔径在 20 - 200μm 范围内。这种材料主要可用作骨替代材料，因为它孔隙率大，有利于细胞的长入。

总体而言，人工合成了类似于贝壳结构的复合材料，并显示了更高的韧性。其形貌在几百个微米尺度，而不是天然结构的 0.5μm，但还不能肯定这是否会造成什么不同。目前所有这些合成材料都是各向异性的，当然也是可能用片状的或纤维的束制备各向同性材料的。

12.4.2.2 聚合物-陶瓷复合材料

通过各种直接反应法可制备聚合物-陶瓷复合材料：将现成的陶瓷粒子分散在树脂中；将粒子分散在有机单体中，然后将单体聚合；将陶瓷相的前驱体分散在树脂中，通过反应生成陶瓷粒子或同时发生的沉淀或聚合过程。人们很早就将陶瓷粒子掺入聚合物中以提高模量和变形强度，并降低高温蠕变量(见本书 13 章的 9.4 节)。性能的这些改善通常伴随着韧性的降低，在含粒子 50Vol%时，韧性可降到零。填料体积含量低的这类材料很清楚是一种硬的塑料，而不象一种韧性的陶瓷。

几个研究小组已经制备了聚合物和溶胶-凝胶玻璃的复合体(它有许多名称：聚合物陶瓷，陶瓷聚合物，有机改性硅烷和有机改性陶瓷)。聚合物的加入可使材料在室温下完全致密化。在聚合物上结合硅的醇盐基团，使两相结合得非常精细，从而材料是透明的。对氧化硅体系，使聚合物与氧化硅的折射率更接近可提高材料的透明度。这些材料的形貌是不清晰的。

Wikes 和合作者(Huang 等，1992)制备了一系列氧化硅和氧化钛的聚四氢呋喃(PTMO)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合材料。这些聚合物体系很重要，因为它们的玻璃化转化温度(T_g)比室温低得多。由于室温下其活动性很高，这可能对复合材料保持高的室温韧性很重要。在以上情形中，聚合物都具有相对低的分子量，并且在大分子的末端嵌有醇盐基团。随醇盐水解，聚合物就偶联到无机网络中去了。这些材料倾向于呈透明状态，说明相的分离发生在一个非常精细的尺度上。有人已经用小角度 X 光散射数据作了分形处理(Rodrigues 等，1992)。随有机组分分子量增大，粒子间的分散峰(在约 10mm 处)移向低角度，并得到加强。

对 PTMO 聚合物陶瓷进行了模量的动力学测量，结果表明玻璃化温度是－70 C，添加氧化硅对转化温度影响不大(Brennan 和 Wilkes，1991)。然而当氧化硅含量超过 20%(起始的树脂中含 60wt%—70wt%硅酸乙脂)，玻璃转化温度下，模量不发生降低，此时室温模量为 1GPa。断裂变形量从纯粹聚合物的 70%降到聚合物陶瓷的 20%。材料的性能对以下因素很敏感：聚合物上醇盐的功能度，聚合物的分子量和熟化条件；这样材料的性能不仅受成分的影响，而且还受形貌和相间结合状况的影响。

· p. 73 ·

Fitzgerald 等人(1992)将氧化硅掺入一系列丙烯酸聚合物和聚醋酸乙烯脂中，得到了类似的结果。在 T_g 温度以上，模量并不随温度升高而迅速下降，而是在氧化硅含量为 15wt%时保持在 10—100MPa 不变。在 100 C以上将凝胶进一步熟化，并改变氧化硅与聚合物之间的结合，材料的行为变得很复杂。氧化硅含量在 27%或更高时，材料变得很脆，不能加工(Landry 等，1992)。通常情况下，酸催化的 TEOS 水解会得到透明的材料，而碱催化得到的则是白色的复合材料。这反映出碱催化下 TEOS 水解会形成大的颗粒，酸催化的水解产物是透明的凝胶，其胶体粒子直径在几个纳米。碱催化得到的不透明的样品在 T_g 温度以上模量并不高，这说明在精细尺度上分相是阻碍聚合物运动所必需的。

Pope 等人(1989)将多孔的溶胶-凝胶氧化硅浸渍在甲基丙烯酸甲脂(MMA)中，然后将其聚合得到类似的复合材料。他们发现，在聚合物的体积分数和材料的压缩强度及 4 点弯曲强度之间存在着简单的混合物规律。弹性模量数据则落在 Hashin-Shtrikman 边界内，在 PMMA 为 50Vol%时达到 30GPa(见本书 13 章 9.5.1.1 节)。采用类似的体系，ABramoff 和 Klein(1992)在 45Vol%氧化硅含量时得到了模量为 14GPa，强度为 132MPa 的材料。这些复合材料的结构是两个互相渗透的相，而不存在一个连续的聚合物的相，故而与 Landry 等人(1992)所得的结果不同。

已经使用了类似的方法处理了许多聚合物材料和一系列粉体。Mark(Zhao 等，1993)用 TEOS 蒸汽泡胀了聚二甲基硅氮烷(硅酮橡胶)，发现获得的材料其模量随氧化硅含量逐步上升，在含 33%氧化硅时达到 24MPa，断裂应变则从 40%降到 8%。有人(Coltrain 等，1992)将酸催化的 TEOS 与聚膦嗪[1]混和，然后将混和液体转化成一种韧性的塑料，其模量为 1GPa。

聚合物陶瓷中分相的尺度取决于聚合物与部分聚合的 TEOS 的相容性。David 和 Scherer(1991)证实，选用相容的聚合物可制备透明的复合材料。此外，为了携带足够多的硅醇盐基团，需要对聚合物进行改性，因而需要在微观尺度上混和。Novak 和 Ellsworth (1991)使有机物的聚合与氧化硅的凝胶两个反应同时发生并迅速进行，制备了透明的复合材料。采用的硅醇盐含有可聚合的醇，如甲基丙烯酸羟乙酯，这些醇会成为聚合物网络的一部分，因此材料的收缩大大减小了(Novak 和 Davies，1991)。

Schimdt 等人(1988，1992)开发了用于聚合物的硬涂层，这是一种在低温下熟化的聚合物-陶瓷杂合体。

现在已经知道能够制备聚合物-氧化硅杂合体，但也出现了这样的问题：我们能否将这种化学方法推广到其它氧化物和非氧化物体系中、以及能否制备更复杂形貌的材料。

1) 聚膦嗪(polyphosphazine)，原文误为 polyphosphazene。——校者注

• p. 74 •

很多人开展了在各种基体上形成硫化物方面的研究。Spanhel 等(1992)在有机改性陶瓷基体上生长了 CdS 和 CdS-PbS。Bianconi 等(1991)在聚环氧乙烷膜中得到了硫化镉,并显示了利用聚合物基体控制粒子形貌的方法。

有人(Bergmeister 和 Taylor,1992;Madeleine 等,1988)在聚酰亚胺中制备了磁性氧化铁。浸渍在交联的磺化聚苯乙烯球中的 Fe[1],经氧化就转化为 γ 氧化铁,形成了复合材料(Ziolo 等人,1992)。这种方法的重要意义在于能够制备粒子尺度很小的氧化铁,从而可以提高透明度。类似地,用铁盐溶液浸渍纤维素和纸,水解后就得到了氧化铁(Marchessalt 等,1992)。Nandi 等人(1990)热解羰基铬和羰基铁,在聚酰亚胺膜中制取了氧化铬和氢化铁。

通过还原,使金属在聚合物中析出,可制备金属-聚合物复合材料(Mazur 等,1989;Calvert 和 Broad,1989)。

在这里所综述的研究工作都需要使用非晶的聚合物膜,并要求这个膜对溶胶-凝胶反应没有妨碍。Mauritz 和 Warren(1989)用 TEOS 泡胀了 Nafion 膜,然后进行水解,据推测引入的氧化硅存在于晶态的荧光聚合物之间的亲水相中。对其介电性质和小角度 X 光散射的研究都不能给出一个明确的形态模型(Mauritz 和 Stefanithis,1990)。

Gianellis(1992)和 Gianellis 等人(1992)发展了另一种制备聚合物-陶瓷材料的方法。可以这样做:在层状的硅酸盐如滑石或云母中插入苯胺,然后将其转化为聚苯胺。此外,当然也可以使用极性的聚合物,例如聚环氧乙烷。据信云母片层是由单层的聚合物链所分隔的。为了在陶瓷材料上应用这类插入反应,需要解决在硅酸盐层间引入不同厚度的各种聚合物的问题。虽然这类材料具有能用于传感器方面的性质,但是还不清楚这种方法是否普遍可行。有人还使用一种相关的方法,在聚乙烯醇存在情况下,生长层状结构的铝酸钙(Messersmith 和 stupp,1991)。

Okada 等人(1987,1991)在存在蒙脱石条件下,聚合了尼龙 6 的单体己内酰胺。内酰胺插入并分离了粘土片层,使 1nm 厚的粘土层分散在尼龙的基体中。含 5wt%粘土的聚合物模量从 1 增加到 2GPa,强度从 70MPa 增加到 110MPa,而冲击强度没有下降。如果加入更高体积含量的矿物仍能使材料的性能继续提高的话,那么这种工艺将非常有意义。Yano 等人(1991)用聚酰亚胺前驱体泡胀了层状结构的蒙脱石,制备了一种复合材料,并发现这种材料因含少量粘土而表现出明显的性能变化。

12.4.2.3 聚合物的原位矿化

如果用物理术语解释生物过程,那么复合材料可视为是在现成的基体上沉积增强颗粒而形成的。控制沉淀剂的生成和基体的性质,使特定形状定向排列,并堆积到足够高的体积分数,我们就应该能获得硬的复合材料或陶瓷。在前述关于聚合物陶瓷的讨论中,对利用聚合物在真正意义上控制陶瓷相的形状没有给予关注。

• p. 75 •

但是,从发生在有机聚合物基体中的简单沉淀过程出发,我们已经向这个目标迈进了。而且,我们已经开展了研究,以对产物的最终形貌施加更大程度的控制。

我们的兴趣之一是考察有机溶质从过饱和溶液中沉淀在一种聚合物中的过程。很早

人们就注意到这样一个现象：抗氧化剂在聚合物表面的“起霜”——即表面结晶。为了结合聚合物的高韧性和硝基苯胺的高光学活性，制备一种透明的复合材料，我们将具有高二阶光学耦合系数的硝基苯胺引入到各种聚合物中。与制备一种均匀溶液相比，我们认为同时具备精细尺度的结晶和高度定向的结构这两个条件会产生高的透明度。聚合物中高度定向的有机晶体的生长方式有两种：其一是先熔化复合材料膜，然后将其缓慢拉过一个存在温度梯度的空间，使其冷却；其二是在溶质结晶之前预先拉伸聚合物。提拉含有硝基苯胺晶体的聚合物并不会使析出物定向，显然这些晶体都破碎了(Azoz 等，1990；Calvert 和 Moyle，1988)。

我们后来又研究了在聚合物中形成无机沉淀粒子的过程，这些粒子包括：醇盐水解得到的氧化物，从氯化铁得到的各种氧化铁以及还原得到的金属粒子(Calvert 和 Broad。

通过对沉淀物类型的了解，近期我们研究了如何控制从醇盐得到氧化钛、氧化硅和氧化锆沉淀物粒子的尺寸和形状。沉积非晶颗粒时，粒子尺寸是由聚合物的流动性和各种沉淀物的可溶性来控制的。如果液体分相先于无机颗粒的形成，那么沉积粒子的尺度一般为几个微米。如果前驱体在反应发生时仍是溶解状态，就可形成亚微米的沉淀物并得到透明的复合材料。

• p. 76 •

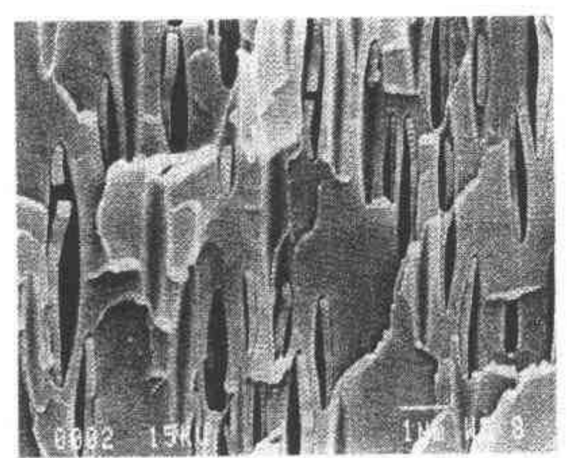


图 12-9　在聚氯乙烯基体上的细长的氧化钛粒子

在沉淀过程中提拉聚合物基体，可形成细长的氧化钛粒子(图 12-9)。我们认为在随后过程我们拉长了部分水解的凝胶粒子。我们一直在寻找一种方法，能够显示在被提拉的聚合物基体中细长粒子的形成过程，以便能证实基体的各向异性对在其中形成的粒子的各向异性施加了影响。但我们没能找到。我们提拉了聚甲基丙烯酸甲脂和聚偏氟乙烯的混合物，以便能诱发形成细长的粒子。在此，氧化物粒子选择性地形成于富含丙烯酸的区域中，并且丙烯酸的细长形状使粒子也呈细长的形状(Burdon 和 Calvert，1992)。

我们正致力于更进一步的目标，就是证实聚合物基体能催化氧化物的沉淀过程。例如聚合物能提供在局部高的碱性环境，可促进硅酸聚合成氧化硅(Burdon 和 Calvert，1992)。

我们希望在本研究工作中，能够揭示可以通过形成一个完全非生物的体系，制备出在矿化组织中看到的具有同样程度结构控制的复合材料。

12.4.2.4　可控矿化

使用光敏盐类，并使其在激光诱发下分解(Auerbach，1985)，可以在聚合物上沉积具有特定图案的金属膜。同样，也能方便地在聚合物或其它衬底上生长陶瓷的多层图案。这可用于制备器件或沉积保护性涂层。仿生工艺利用了溶液沉积过程和在衬底上形成活化的区域而不是气相沉积。从溶液中生长的硅藻氧化硅，展示了与目前光平版印刷术所能达到水平相近的精细花样(图 12-10)。

Rieke 和合作者(1992)在改性的聚合物表面和连接有有机功能基团的硅表面上沉积了氧化铁和硫化镉，得到了致密的薄膜。使用平板印刷术只对部分衬底表面进行处理，可形成特定的花样。但人们尚未掌握生长这类模的普适条件。上述工艺中沉淀物从溶液中析出是一个缓慢的过程：或是铁盐的水解或是硫化物的化学形成。经改性的沉淀表面可能会催化这些反应并在局部产生高的浓度。另外，衬底表面可能会充当形核剂或能够吸附溶液中形成的晶核。可以设想，这一工艺过程对许多沉淀物和衬底表面是适用的。

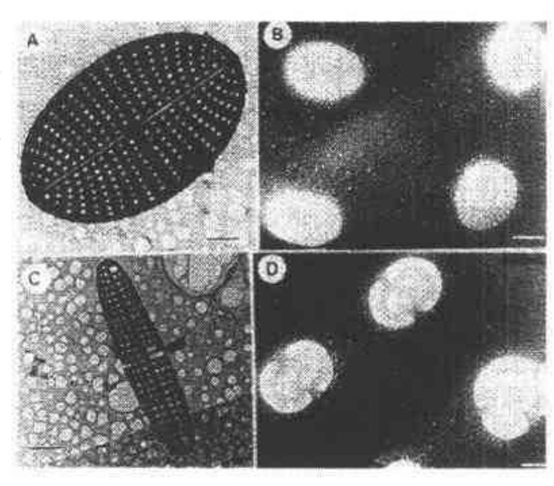


图 12-10　含硅的硅藻结构：(A)和(C)整个壳，(B)和(D)壳中的精细孔结构。比例尺 A：1.7μm，B：105nm，C：2.8μm，D：110nm。注意孔的尺寸约为 0.1μm(Mann 和 Perry，1986)

Kokubo 和合作者(Abe 等，1990)描述了一个类似的有趣的效应。在一块含钙和硅酸盐的玻璃陶瓷存在的条件下，从含钙和磷酸盐的溶液中生长出了磷灰石涂层。玻璃陶瓷 1mm 范围内任何平行放置的衬底上，磷灰石层都可形成。这预示着玻璃陶瓷中氧化硅可诱导磷灰石形核并可将晶核传递到衬底上去。一旦磷灰石层在生长了，玻璃陶瓷板就可以拿走了。人们都知道矿化中的骨含有高浓度的硅，但原因尚不明了。

• p. 77 •

12.5 应　　用

目前正使用的用于医疗修复的材料毫无疑义可以地归入仿生材料中。否则，现在就没有一种商业化的陶瓷产品真正称得上仿生了。根据我们现在掌握的技术和知识，应该可以将仿生材料应用到一些领域中去。结构上与生物材料相似的仿生材料，是可以通过常规方法来制备的。

在聚合物中原位析出陶瓷粒子并烧结可制备陶瓷薄膜(Calvert 和 Broad，1990)。这些工艺主要可应用于使用陶瓷多层器件的场合，如电容器和电子封装。其主要的优点在于粒子的精细尺寸，无团聚和液态起始材料的高纯度。而其主要的缺点是实验室工艺扩大到商业规模时需要作的大量工作。在许多场合都是这样：仿生工艺可制备性能更优的材料，但目前的方法也是行之有效的。

在制备塑料模和板上的阻挡层时，现在的方法就显得力不从心了。有人(如 Schmidt，1992)制备的塑料的抗磨损和抗划伤涂层，但结果尚有待完善。高温过程会破坏聚合物，而蒸镀的涂层不是太薄就是粘不牢。故而仿生涂层应该能在这方面一展伸手。在制备起阻挡作用的涂层方面也是如此。目前还没有较好的聚合物涂层能阻挡氧、液态碳氢化合物或其它许多溶剂。一个牢固结合的氧化硅或其它氧化物的涂层将是很理想的，尤其是当这些氧化物可直接沉积在聚合物中的时候。

正如在讨论骨性能时所提出的那样，可浇铸的填充聚合物复合材料与陶瓷材料在力学性能方面存在着差距。而从鹿角到釉质的生物材料可以弥补这个差距，因而可预计能制备类似的合成材料。刚性的可成型的韧性塑料镶嵌板将具有类似的性能，可在许多目前使用金属片的场合找到用武之地。连续长纤维复合材料的确性能不凡，但是它的成本是太高了。

贝壳，可能还有牙釉，其韧性取决于聚合物的含量。这样在使用合成材料时，仿生陶瓷将限于300℃以下使用。这对抗磨损用途的陶瓷而言，在许多场合是够用了。只要在分解温度以下、玻璃化温度以上或附近，聚合物薄膜才有高韧性。还不清楚能否开发一种粘结材料，能在更高的温度下保持韧性。但硬玉就是一个例子，说明了恰当的形貌就可提高韧性，即使不含聚合物粘结剂。

12.6 先进的概念

·p.78·

在更宏观的尺度上，我们期望可制备具有与骨或软骨类似的复杂分级的结构部件(Baer等，1991)。这样，一个复合材料部件的结构中既有纯陶瓷的区域也有纯聚合物的区域，其间是性能逐渐过渡的，没有界面。使增强纤维定向并控制气孔率可以改善性能。这样的一种材料可能只能用仿生工艺来制备：采用化学方法使部件原位形成然后生长，而不是在一次操作下完成。

制备这种部件，明显的办法是逐层叠加，采用目前制备多层陶瓷的办法或类似立体平板印刷术的方法。

近期发展了一系列固态自由成型(制造)(SFF)方法。其中每一种都是基于在三维CAD设计下将能量和/或材料传递到一个喷头上。喷头扫出一层材料，再逐层叠加，得到块状材料。材料最初是流动的液体或粉体，然后再逐点转化为固态。固化最好能在1分钟之内完成。以每分钟一层计，完成一个部件需要几个小时。这样时间长得有点不合实际，但可以将一些机器固定在桌面上，以实现可分类的常规制造过程。虽然SFF方法在制造业中的应用还相对较少，但它具有潜力使我们改变对化学原理和材料工艺之间的关系的看法，特别是对复合材料而言。

在过去的两年中，我们开发了一个SFF系统，它可以从一个装有细针(0.3mm)的注射器中挤出材料。原料是分散在丙烯酸单体溶液中的氧化铝粉体浆料，沉积后加热使有机单体聚合(Stuffle等，1993)，其力学性能十分优异。此外，还制备了氧化硅或碳纤维增强的聚合物材料，其中氧化硅可以原位形成(Stuffle等，1994)。这个以及其它SFF方法提供了一条制备类似牙和贝壳的韧性结构的新途径。

除了追求如生物材料那样理想的高力学性能，我们更感兴趣的是能否在材料中引入传感器和致动器形式的智能体系和可进行损伤修补和再造的手段。这就需要能把信号和物质传递到材料中的任何一点，显然可以设想这需要一个类似于神经系统和供血系统的结构。

12.7 结　论

生物材料的力学性能优于相应的合成材料，至少在比较对碳酸钙和磷酸钙的本征弱点的容限时是这样。结构生物组织在断裂韧性很高的同时刚度也高，这来源于有机物和无机物相的特殊形貌。

我们已经能够制备类似生物材料微结构的陶瓷和复合材料。此外，在工艺中我们也能模拟生物生长和矿化的过程。要特别指明，这些方法需要依靠低温的化学工艺而不是常规的化学工艺，而且这些方法也应该能制造结构和性能具有梯度变化的部件，以便单一的材料就可替代组合部件。

• p. 78 •

除了这些仿生材料，我们要致力于制备能包含智能和自修补功能的具有复杂层次结构的复合材料。

12.8 致　谢

我要感谢下列机构对我们仿生材料研究的支持：Courtaulds Performance Films 公司，Elf Atochem 公司，美国空军科学研究局，美国军队研究局；在 1985 年 BP Venture Pesearch Unit 的资助使我们得以开展这方面的研究。

12.9 参考文献

Abe, Y., Kokubo, T., Yamamuro, T. (1990), *J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1*, 233–238.

Abramoff, B., Klein, L.C. (1992), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Materials:* Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 401–407.

Addadi, L., Weiner, S. (1985), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA 82*, 4110–4114.

Addadi, L., Moradian, J., Shay, E., Maroudas, N.G., Weiner, S. (1987), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA 84*, 2732–2736.

Auerbach, A. (1985), *J. Electrochem. Soc. 132*, 1437–1440.

Azoz, N., Calvert, P.D., Kadim, M., McCaffery, A.J. Seddon K.J. (1990), *Nature 344*, 49.

Baer, E., Cassidy, J.J., Hiltner, A. (1991), *Pure Appl. Chem. 63*, 961–973.

Baskaran, S., Nunn, S., Popovic, D., Halloran, J.W. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 2209–2216, 2217–2224.

Behri, J.C., Bonfield, W. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 1841–1849.

Bergmeister, J.J., Taylor, L.T. (1992), *Chem. Mater. 4*, 729–737.

Berman, A., Addadi, L., Kvick, Å., Lieserowitz, L., Nelson, M., Weiner, S. (1990), *Science 250*, 664–667.

Bhandarkar, S., Bose, A. (1990), *J. Colloid Interface Sci. 139*, 541–550.

Bhandarkar, S., Yacob, I., Bose, A. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. 180*, 637–641.

Bianconi, P.A., Lin, J., Strzelecki, A. (1991), *Nature 349*, 315–317.

Bigg, D.M. (1987), *Polym. Compos. 8*, 115–122.

Bonfield, W., Grynpas, M.D., Tully, A.E., Bowman, J., Abram, J. (1981), *Biomaterials 2*, 185–191.

Boyan, B.D., Swain, L.D., Everett, M.M., Schwartz, Z. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 129–156.

Bradt, R.C., Newnham, R.E., Biggers, J.V. (1973), *Am. Mineral. 58*, 727–732.

Brennan, A.B., Wilkes, G.L. (1991), *Polymer 32*, 733–739.

Brooker, B.E. (1979), in: *Microbial Polysaccharides and Polysaccharases:* Berkeley, R.C.W., Gooday, G.W., Ellwood, D.C. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 85–116.

Burdon, J.W., Calvert, P. (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 218*, 203–212.

Burdon, J.W., Calvert, P. (1992), *Hierarchically Structured Materials, Mater. Res. Soc. Symp. 255:* Aksay, I., Baer, E., Sarikaya, M., Tirrell, D.A. (Eds.), pp. 375–383.

Calvert, P., Broad, R.A. (1990), *Materials Synthesis Utilizing Biological Processes, Mater. Res. Soc. Symp. 174:* Rieke, P.C., Calvert, P.D., Alper, M. (Eds.) pp. 61–67.

Calvert, P., Broad, R.A. (1989), in: *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 6: Culbertson, W.M. (Ed.). New York: Plenum.

Calvert, P.D., Mann, S. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 3801–3805.

Calvert, P.D., Moyle, B.D. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 109*, 357–362.

Calvert, P., Dieppe, P. (1982), *Crystals and Joint Disease.* London: Chapman and Hall.

Clegg, W.J. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 3085–3093.

Clegg, W.J., Kendall, K., Alford, N. McN., Button, T.W., Birchall, J.D. (1990), *Nature 347*, 455–457.

Coltrain, B.K., Ferrar, W.T., Landry, C.J.T., Molaire, T.R., Zumbulyadis, N. (1992), *Chem. Mater. 4*, 358–364.

Constanz, B. (1986), *Paliaos 1*, 152–157.

Crenshaw, M.A., Linde, A., Lussi, A. (1987), in: *Atomic and Molecular Processing of Electronic and Ceramic Materials:* Aksay, I.A., McVay, G.L., Stoebe, T.G., Wager, J.F. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society, pp. 99–107.

Currey, J.D., Kohn, A.J. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 1615–1623.

Currey, J.D. (1984), *Phil. Trans. R. Soc. London B 304*, 509–518.

Daculsi, G., Pouezat, J., Peru, L., Maugars, Y., LeGeros, R.Z. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 365–397.

Dalas, E., Kallitsis, J.K., Koutsoukos, P.G. (1991), *Langmuir 7*, 1822–1826.

Dameron, C.T., Reese, R.N., Mehra, R.K., Kortan, A.R., Carroll, P.J., Steigerwald, M.L., Brus, L.E., Winge, D.R. (1989), *Nature 338*, 596–597.

David, I.A., Scherer, G.W. (1991), *Polym. Prepr. 32*, 530–531.

Doyle, C., Tanner, E.T., Bonfield, W. (1991), *Biomaterials 12*, 841–847.

Eanes, E.D. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 1–18.

Ellsworth, M.W., Novak, B.M. (1991), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 2756–2758.

Engfeldt, B., Reinholt, F.P. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 217–242.

Evans, A.G. (1988), in: *Metallic and Ceramic Composites, Proc. 9th Risø Int. Symp.* Roskilde: Risø National Lab. pp. 13–34.

Fendler, J.H. (1984), *Science 223*, 888–894.

Fink, D.J., Caplan, A.I., Heuer, A.H. (1992), *MRS Bull., October*, 27–31.

Fitzgerald, J.J., Landry, C.J.T., Pochan, J.M. (1992), *Macromolecules 25*, 3715–3722.

Folsom, C.A., Zok, F.W., Lange, F.F., Marshall, D.B. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2969–2975.

Frankel, R.B., Blakemore, R.P. (1984), *Phil. Trans.*

R. Soc. London B 304, 567–574.
Garrone, R., Simpson, T. L., Pottu-Boumendil, J. (1981), in: *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems:* Simpson, T. L., Volcani, B. E. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 495–525.
Gebelein, C. G. (Ed.) (1990), *Biomimetic Polymers.* New York: Plenum Press.
Gianellis, E. P. (1992), *JOM 44*, 28–30.
Gianellis, E. P., Mehrotra, V., Russell, M. W. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. 180*, 685–696.
Hardy, A. B., Gowda, G., McMahon, T. J., Riman, R. E., Rhine, W. E., Bowen, H. K. (1988), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics:* Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley.
Hardy, A. B., Rhine, W. E., Bowen, H. K. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 180*, 1009–1014.
Heuer, A. H., Fink, D. J., Laria, V. J., Arias, J. L., Calvert, P. D., Kendall, K., Messing, G. L., Blackwell, J., Rieke, P. C., Thompson, D. H., Wheeler, A. P., Veis, A., Caplan, A. I. (1992), *Science 255*, 1098–1105.
Heywood, B. R., Fendler, J. H., Mann, S. (1990), *J. Colloid Interface Sci. 138*, 295–298.
Huang, H., Glaser, R. H., Brennan, A. B., Rodrigues, D., Wilkes, G. L. (1992), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Materials:* Uhlmann, D. R., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 425–438.
Inouye, K., Endo, R., Otsuka, Y., Miyashiro, K., Kaneko, K., Ishikawa, T. (1982), *J. Phys. Chem. 86*, 1465–1469.
Jackson, A. P., Vincent, J. F. V., Turner, R. M. (1988), *Proc. R. Soc. London B 234*, 415–440.
Jackson, A. P., Vincent, J. F. V., Turner, R. M. (1989), *Compos. Sci. Technol. 36*, 255–266.
Kaler, E. W., Murthy, A. K., Rodriguez, B. E., Zadasinski, J. A. N. (1989), *Science 245*, 1371–1374.
Keith, J., Stockwell, S., Ball, D., Remillard, K., Kaplan, D., Thannhauser, T., Sherwood, R. (1993), *Comp. Biochem. Physiol. B: Comp. Biochem. 105*, 487–496.
Kendall, K. (1975), *Proc. R. Soc. London A 344*, 287–302.
Koutsoukos, P. G., Nancollas, G. H. (1987), *Colloids Surf. 28*, 95–108.
Landry, C. J. T., Coltrain, B. K., Brady, B. K. (1992), *Polymer 33*, 1486–1495.
Laria, V. J., Heuer, A. H. (1990), in: *Structural Ceramics, Processing, Microstructure and Properties, Proc. 11th Risø Int. Symp.* Roskilde: Risø National Lab., pp. 79–96.
Lauder, A., Cima, M. J., Sachs, E., Fan, T. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 249*, 331–336.
Levi, C., Barton, J. L., Guillemet, C., LeBras, E., Lehuede, P. (1989), *J. Mater. Sci. Lett. 8*, 337–339.
Lewis, G. (1990), *J. Mater. Educ. 12*, 197–222.
Li, C.-W., Volcani, B. E. (1984), *Phil. Trans. R. Soc. London B 304*, 519–528.
Lowenstam, H. A., Weiner, S. (1989), *On Biomineralization.* Oxford: Oxford University Press.
Madeleine, D. G., Ward, T. C., Taylor, L. T. (1988), *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 26*, 1641–1655.
Mann, S., Hannington, J. P. (1988), *J. Colloid Interface Sci. 122*, 326–335.
Mann, S., Perry, C. C. (1986), in: *Silicon Biochemistry: Ciba Foundation Symp. Vol. 121*: Evered, D., O'Connor, M. (Eds.). Chichester, UK: Wiley, pp. 40–58.
Mann, S., Frankel, R. B., Blakemore, R. P. (1984), *Nature 310*, 405–407.
Mann, S., Parker, S. B., Ross, M. B., Skarnulis, A. J., Williams, R. J. P. (1983), *Proc. R. Soc. London B 218*, 415–424.
Marchessault, R. H., Riuoux, P., Raymond, L. (1992), *Polymer 33*, 4024–4028.
Matijevic, E. (1981), *Acc. Chem. Res. 14*, 22–29.
Mauritz, K. A., Stefanithis, I. D. (1990), *Macromolecules 23*, 1380–1388.
Mauritz, K. A., Warren, R. M. (1989), *Macromolecules 22*, 1730–1734.
Mazur, S., Manring, L. E., Levy, M., Dee, G. T., Reich, S., Jackson, C. E. (1989), in: *Metallized Plastics:* Mittal, K. L. (Ed.). New York: Plenum, pp. 115–134.
Meldrum, F. C., Wade, V. J., Nimmo, D. L., Heywood, B. R., Mann, S. (1991), *Nature 349*, 684–686.
Messersmith, P. B., Stupp, S. I. (1991), *Polym. Prepr. 32*, 536–537.
Nandi, M., Conklin, J. A., Salvati, L., Sen, A. (1990), *Chem. Mater. 2*, 772–776.
Novak, B. M., Davies, C. (1991), *Polym. Prepr. 32*, 512–513.
Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1987), *Polym. Prepr. 28*, 447–448.
Okada, A., Fukumori, K., Usuki, A., Kojima, Y., Sato, N., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1991), *Polym. Prepr. 32*, 540–541.
Pope, E. J. A., Asami, M., Mackenzie, J. D. (1989), *J. Mater. Res. 4*, 1018–1026.
Rieke, P. C., Tarasevich, B. J., Bentjen, S. B., Fryxell, G. E., Campbell, A. A. (1992), in: *Supramolecular Architecture, ACS Symp. 499:* Bein, T. (Ed.). Washington, DC: American Chemical Society, pp. 61–75.
Rieke, P. (1987), in: *Atomic and Molecular Processing of Electronic and Ceramic Materials:* Aksay, I. A., McVay, G. L., Stoebe, T. G., Wager, J. F. (Eds.). Pittsburgh: Materials Research Society, pp. 109–114.
Risk, M. J., Pearce, T. H. (1992), *Nature 358*, 572–573.
Rivera, E. R., Smith, B. N. (1979), *Plant Physiol. 64*, 966–970.
Robey, P. G. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 107–127.
Rodrigues, D. E., Brennan, A. B., Betrabet, C., Wang, B., Wilkes, G. L. (1992), *Chem. Mater. 4*, 1437–1446.
Rowcliffe, D. J., Fruhauf, V. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 35–42.
Runham, N. W., Thornton, P. R., Shaw, D. A.,

Wayte, R.C. (1969), *Z. Zellforsch. 99,* 608–626.
Sarikaya, M., Gunnison, K.E., Yasrebi, M., Aksay, I.A. (1990), in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 174,* 109–116.
Schmidt, H. (1992), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Materials:* Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 409–423.
Schmidt, H., Seiferling, B., Philipp, G., Deichmann, K. (1988), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics:* Mackenzie, J.D., Ulrich, D.R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 651–660.
Sela, J., Schwartz, Z., Swain, L.D., Boyan, B.D. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 73–105.
Sikes, C.S., Yeung, M.L., Wheeler, A.P. (1991), in: *Surface Reactive Peptides and Polymers:* Sikes, C.S., Wheeler, A.P. (Eds.). ACS Symp. Ser. 444, pp. 50–71.
Skinner, D.P., Newnham, R.E., Cross, L.E. (1978), *Mater. Res. Bull. 13,* 599–607.
Spanhel, L., Arpac, E., Schmidt, H. (1992), *J. Non-Cryst. Solids 147,* 657–662.
Steigerwald, M.L., Alivisatos, A.P., Gibson, J.M., Harris, T.D., Kortan, R., Muller, A.J., Thayer, A.M., Duncan, T.M., Douglass, D.C., Brus, L.E. (1988), *J. Am. Chem. Soc. 110,* 3046–3050.
Stuffle, K., Mulligan, A., Calvert, P., Lombardi, J. (1993), in: *Sòlid Freeform Fabrication Symp. Proc.* Austin, TX: University of Texas, p. 60.
Stuffle, K., Mulligan, A., Lombardi, J., Calvert, P., Fabes, B. (1994), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 346,* 1027.
Sullivan, C.W. (1986), in: *Silicon Biochemistry Ciba Symp. 121:* Evered, D., O'Connor, M. (Eds). Chichester, UK: Wiley, pp. 59–89.
Vincent, J.F.V. (1990), *Structural Biomaterials,* 2nd ed. Princeton, NJ: Princeton University Press.
Wang, S., Mark, J.E. (1990), *Macromolecules 23,* 4288–4291.
Wheeler, A.P. (1992), in: *Calcification in Biological Systems:* Bonucci, E. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, pp. 180–216.
White, R.A., Weber, J.N., White, E.W. (1972), *Science 176,* 922–923.
Wu, C.Cm., McKinney, K.R., Rice, R.W. (1990), *J. Mater. Sci. 25,* 2170–2174.
Yamamura, T., Ishikawa, T., Shibuya, M., Tamura, M., Nagasawa, T., Okamura, K. (1989), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 10,* 736–747.
Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1991), *Polym. Prepr. 32,* 65–66.
Yasrebi, M., Kim, G.H., Gunnison, K.E., Milius, D.L., Sarikaya, M., Aksay, I.A. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 180,* 625–633.
Young, J.R., Didymus, J.M., Bown, P.R., Prins, B., Mann, S. (1992), *Nature 356,* 516–518.
Zhao, M.X., Ning, Y.P., Mark, J.E. (1993), *Proc. of Symp. on Composites: Processing, Microstructure and Properties:* Sacks, M.D. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society.
Ziolo, R.F., Giannelis, E.P., Weinstein, B.A., O'Horo, M.P., Ganguly, B.N., Mehrotra, V., Russell, M.W., Huffman, D.R. (1992), *Science 257,* 219–223.

一般阅读资料

Aksay, I., Baer, E., Sarikaya, M., Tirrell, D.A. (Eds.) (1992), *Hierarchically Structured Materials: Mater. Res. Soc. Symp. 255.* Pittsburgh, PA: MRS.
Alper, M., Calvert, P., Frankel, R., Rieke, P., Tirrell, D. (Eds.) (1991), *Materials Synthesis Based on Biological Processes: Mater. Res. Soc. Symp. 218.* Pittsburgh, PA: MRS.
Alper, M., Bayley, H., Kaplan, D., Navia, M. (Eds.) (1994), *Biomolecular Materials by Design: Mater. Res. Soc. Symp. 330.* Pittsburgh, PA: MRS.
Gonsalves, K.E., Chow, G.-M., Xiao, T.D., Cammarata, R.C. (Eds.) (1994), *Molecularly Designed Ultrafine/Nanostructured Materials: Mater. Res. Soc. Symp. 351.* Pittsburgh, PA: MRS.
Komareni, S., Parker, J.C., Thomas, G.J. (Eds.) (1993), *Nanophase and Nanocomposite Materials: Mater. Res. Soc. Symp. 286.* Pittsburgh, PA: MRS.
Lowenstam, H.A., Weiner, S. (1989), *On Biomineralization.* Oxford: Oxford University Press.
Mann, S., Webb, J., Williams, R.J.P. (Eds.) (1989), *Biomineralization: Chemical and Biochemical Perspectives.* Weinheim: VCH.
Rieke, P.C., Calvert, P.D., Alper, M. (Eds.) (1990) *Materials Synthesis Using Biological Processes: Mater. Res. Soc. Symp. 174.* Pittsburgh, PA: MRS.
Tirrell, D.A. et al. (1994), *Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology.* Washington, DC: National Academy Press.
Vincent, J. (1990), *Structural Biomaterials.* Princeton, NJ: Princeton University Press.
Wainwright, S.A., Biggs, W.D., Currey, J.D., Gosline, J.M. (1982), *Mechanical Design in Organisms.* Princeton, NJ: Princeton University Press.

13 烧结与热压烧结

Ulrich Eisele
Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Germany
(司文捷 译 关振铎 校)

目 录

符号与缩语表

A_b	总晶界面积
A_p	气孔占据的晶界投影面积
A_s	总气孔表面积
B	常数
C	一个晶粒单元的尺寸
D_b, D_l	晶界及晶格扩散系数
g	g_2/g_3
g_2/g_3	同晶粒单元尺寸与其表面积之比有关的几何因子
G	晶粒尺寸
$\dot{G}$	晶粒生长率
G_F	吉布斯自由能
J, J_b, J_l	在烧结颈处通过任意途径、穿过晶界及晶格的体积流通量
k	玻尔兹曼常量
L_ψ	气孔与晶界相交线的总长度
m	晶粒生长指数
M_b, M_p	晶界和气孔迁移率

p	外部施加压力
Q	扩散活化能
r	极坐标;球形气孔等同半径
R	颈部半径
T	绝对温度
V	体积
Z	配位数
α_b, α_l	晶界及晶格扩散时,由一种物质迁移的原子体积分数
γ_b, γ_s	晶界表面能及比表面能
δ	厚度
ζ	迁移原子数
χ	所有晶界的平均曲率
χ_s	气孔表面曲率
μ	化学势能
$\overline{\Delta\mu}$	烧结势能
$\overline{\Delta\mu_{GG}}$	晶粒生长驱动力
$\rho, \dot{\rho}$	相对密度;致密化速率
σ_Σ	烧结应力
φ	$\varphi=\frac{1}{2}(\pi-\psi)$(见图 13-8);极坐标
Φ	效率因子
Ψ	二面角
ω_b	晶界宽度
Ω	原子或摩尔体积

· p. 85 ·

13.1 引　言

陶瓷部件通过烧结得到它最终的形状和性能，烧结也是陶瓷工艺过程的检验(Kingery，1978)。虽然烧结的主要目的是使坯体致密化，但最终微观结构的控制也是同等重要的。烧结制度极大地影响着诸如强度、韧性及介电性等与微观结构相关的性能。

本章论述了无压烧结及施加外力烧结情况下，固相烧结的驱动力和动力学。我们将只讨论固相烧结，液相存在时烧结的特性在本卷14章中阐述。

13.2 烧结定义及烧结阶段

烧结可以认为是在坯体中晶粒配位形状的变化，这种变化使晶粒以空间填充方式排列，即晶粒中心相互靠近，减小粉末压实体的尺寸并排除气孔。图13-1可解释这一原理：在二维情况下，初始圆形晶粒将变为六角形以达到完全密堆；在三维情况下，球形将转变为十四面体(Coble，1961)。两种最终的排列方式使得空间填充堆分别具有可能最小的比界面面积(Kelvin，1887)。表面积及界面面积的减小是烧结过程的驱动力。在热压情况下，额外驱动力是应力下坯体体积的减小。

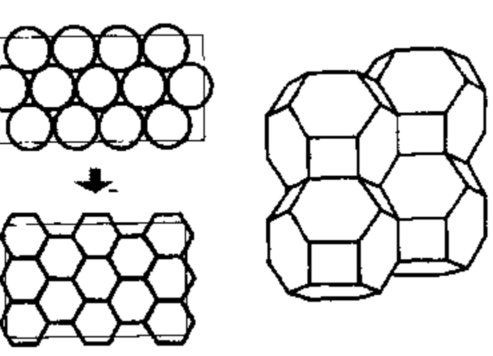


图13-1　粉末压实体的收缩意谓着单个晶粒形状的变化。在二维，可以解释为从圆形变为六角形(左)。在三维，通过十四面体的堆积达到理想堆积(右)

在晶体材料中，原子只能在界面被移动或添加(位错攀移除外)。晶粒中心的靠近是通过热激活扩散，把原子从晶界移走并添加到气孔表面。Kuczynski(1949)和Herring(1951)最早发表了晶界作为原子源这一概念，并最早由Pines(Schatt，1989)发展。与晶态材料不同，在非晶态材料中，晶粒形状的变化可通过粘性流动实现；在滑移系统具有足够低剪切应力的材料中[多数金属，可能在MgO中(Vieira和Brook，1984)]，可通过位错滑移实现。

烧结过程通常分为以下三个阶段。

13.2.1 初期

· p. 86 ·

在成型、干燥和脱脂之后(见本卷5—9章)，坯体具有40%—70%的理论密度(见本卷第10章)。达到完全致密的第一步是通过平移和旋转运动重排晶粒，使晶粒接触点(配位数)最大。第二步，当温度足够高使扩散进行时，晶界和气孔表面网络将达到局部受力平衡状态，即气孔表面和晶界的交角(二面角，Ψ)由比表面能与晶界能之比确定(γ_s和γ_b)

$$\cos\frac{\Psi}{2}=\frac{\gamma_b}{2\gamma_s} \tag{13-1}$$

结果晶粒接触面积将增加，直至达到二面角 Ψ(图 13-2)。同时由于配位数的增加，导致自由晶粒表面曲率的变化，由凸变至凹。图 13-3 为真实坯体处于这一转变时的情形。表面迁移过程还会导致晶粒表面平滑及比表面积降低，后者可由氮气吸附测得(Burke 等，1980)。

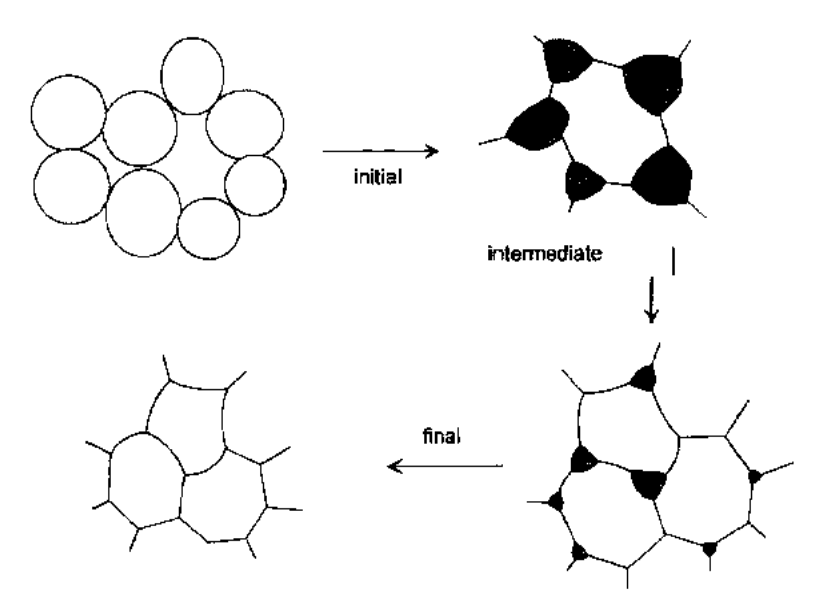


图 13-2　不同烧结阶段晶粒排列过程

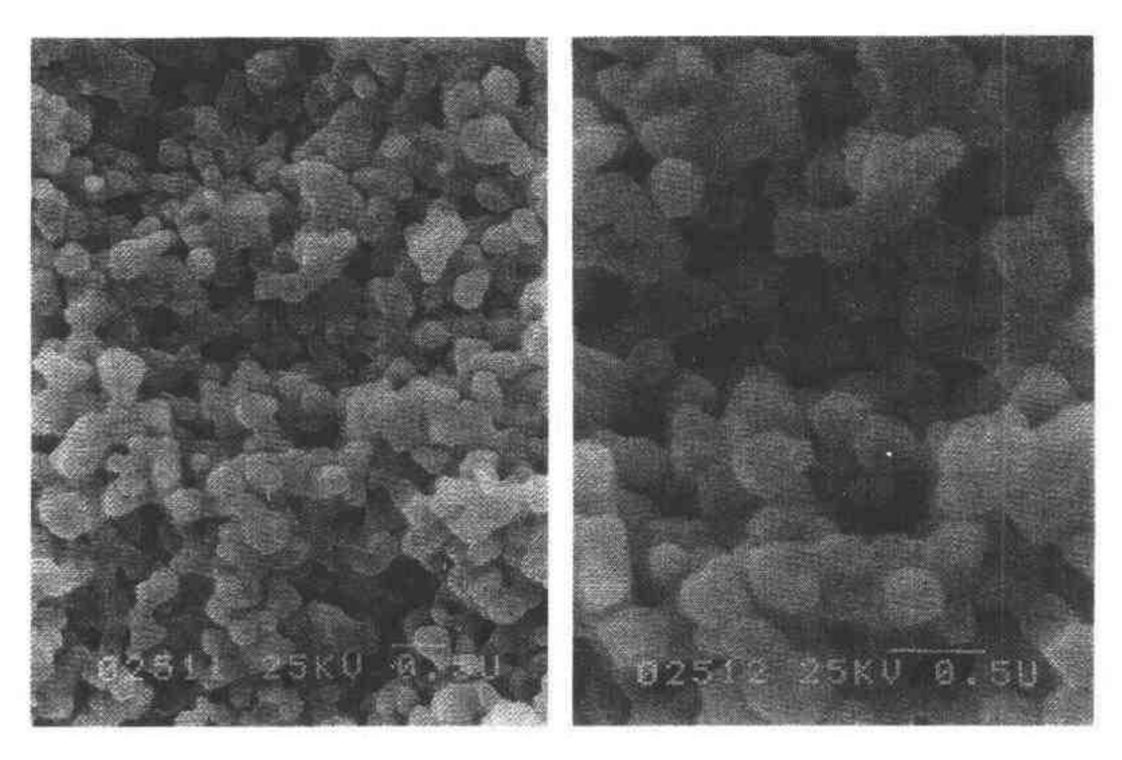


图 13-3　初始烧结阶段的晶粒结构(Al_2O_3 在 1450℃和 22MPa 下热压 5s；相对密度 67%)(本图及本章其它显微图由本章作者拍照)

在致密结构中发现配位数为12.5—14.5(Smith,1964)。当达到这一配位数值,晶粒的重排不再可能时,初始烧结阶段结束。单一尺寸球体的非规则堆积,可以看做是简单立方和六方密堆的混合(Smith等,1929)。堆积密度与配位数的关系如图13-4。从这一关系可知,初始烧结阶段可估计为在相对密度75%时结束。对一具有长扩散路径的粗晶材料,致密化将在这一阶段结束(例如烧结金属)。

13.2.2 中期

· p.87 ·

在烧结中期,所有晶粒都与最近邻晶粒接触,因此晶粒整体的移动已停止。只有通过晶格或晶界扩散,把晶粒间的物质迁移至颈表面,收缩才能进行(图13-5)。气孔形成由颈部周围柱状通道构成的连续网络(Beere,1975 a;Svoboda等,1994)。当气孔通道变窄无法稳定而分解为封闭气孔时,这一阶段将结束,这时相对密度约为93%。

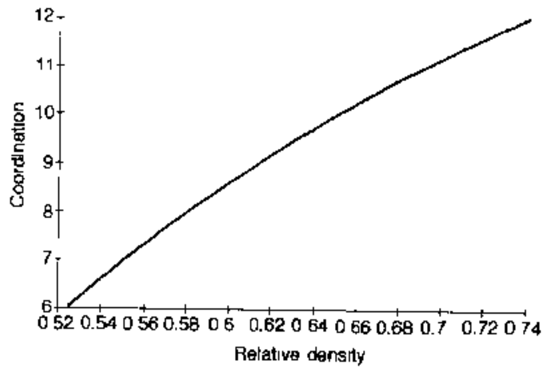


图13-4 单一尺寸球体不规则排列相对密度与配位数的关系

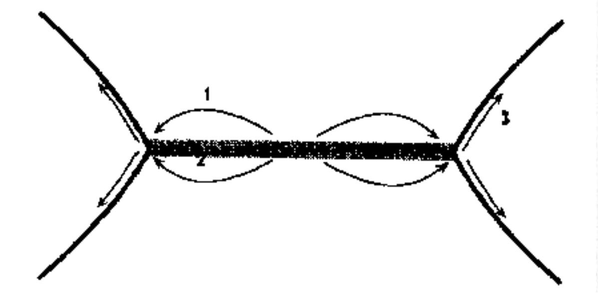


图13-5 烧结颈部扩散途径:从晶界的物质迁移可以通过(1)晶格或(2)晶界扩散,在气孔表面的分布,主要通过(3)表面扩散

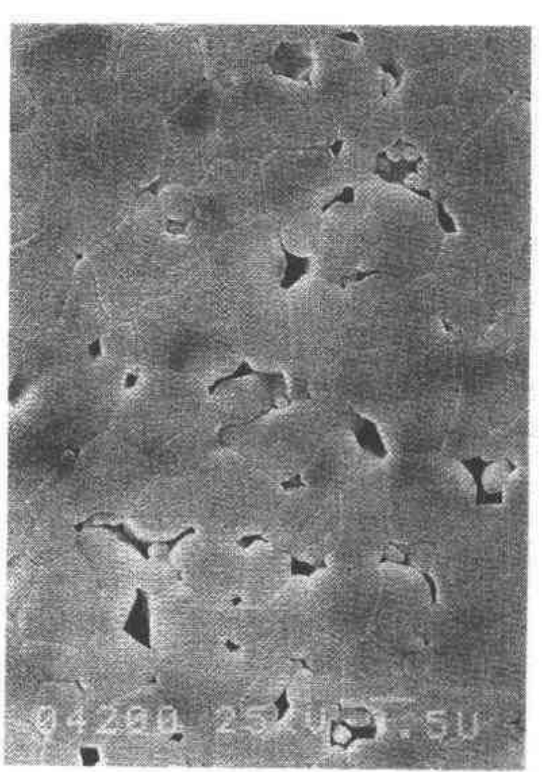


图13-6 烧结末期初始阶段的晶粒结构(Al_2O_3,在1450℃和10MPa下热压40min;相对密度94%)

13.2.3 末期

· p.88 ·

在烧结末期,气孔封闭,主要处于四晶粒交界处(图13-6)。现在可发生主要的晶粒生长。如果气孔中含有不溶于固相的气体,那么收缩时,内部气体压力将升高并最终使收缩停止。

13.3 驱　动　力

烧结的驱动力是粉末压实体吉布斯自由能 G_F 的减小，这是由物质的迁移来实现的，如总气孔体积减少，导致粉体体积 V 的减小。烧结过程由低能量晶界取代高能量晶粒表面和粉末体收缩引起的总界面积减少来驱动

$$dG_F = \gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + p dV \tag{13-2}$$

式中，A_b 是总晶界面积，A_s 是总气孔表面积，p 是外部施加的压力。

最后一项表示热压烧结时对外力做的功。原子的迁移是由于原子源和壑穴处的化学势差引起的。原子的化学势差不是都相同，但其平均值(一段时间内所有迁移原子的平均)可以定义为烧结势能$\overline{\Delta\mu}$，由下式给出：

$$\overline{\Delta\mu} = \frac{\gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + p dV}{d\zeta} < 0 \tag{13-3}$$

式中，ζ 表示迁移原子数。如果一个原子从晶界迁移进气孔，这一气孔将收缩，这是因为原子占据了气孔的部分，由于移走的原子，周围结构将向气孔移动。由一个原子迁移引起粉末体的收缩与原子体积 Ω 之比被称为“效率因子”Φ(DeHoff，1984)

$$\Phi = -\frac{dV}{\Omega d\zeta} \tag{13-4}$$

在晶态材料中，当厚 δ 的一层从面积 A_b(体积 δA_b)的晶界移走，粉末体将收缩体积 $\delta(A_b+A_p)$，其中 A_p 是被气孔占据的晶界面积(见图 13-7)

$$\Phi\Big|_{\text{crystalline}} = \frac{A_b + A_p}{A_b} \tag{13-5}$$

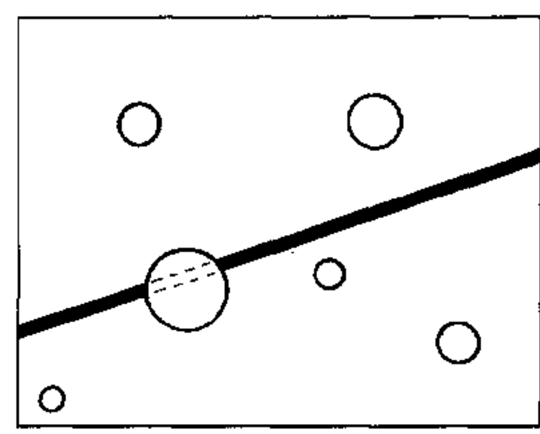
· p. 89 ·

而在非晶态固体中，原子源不限定在特定位置。随机位置的界面层包括固体部分 Q 和剩余气孔空间(Underwood，1970)，因此此情形下效率因素由下式给出(Mackenzie 和 Shuttleworth，1949)：

$$\Phi\Big|_{\text{amorphous}} = \frac{1}{\rho} \tag{13-6}$$

式(13-3)可改写为

$$\overline{\Delta\mu} = \Phi\Omega \frac{\gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + p dV}{dV} \tag{13-7}$$



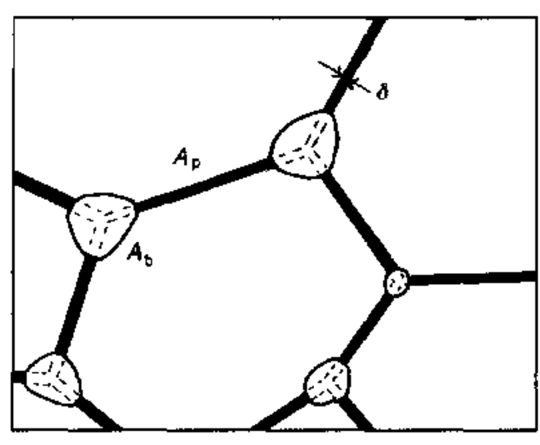


图 13-7　效率因子 Φ 示意图，非晶态(上图)和晶态固体(下图)。上图中“界面”厚度表示名义层，而非物理上的界面

到目前为止，公式推导是通用性的，对烧结三阶段都适用。为了进一步推导，我们只有依赖于粉末体的几何模型，已经提出了大量这样的模型。这里我们将阐述较通用的

模型，以便解释用于推导中期和末期烧结速率的理论。

假设局部平衡状态，即气孔表面是球形的，只是在气孔/晶界交叉处曲率有间断。这意味着，与决速过程晶界和体扩散相比，把物质均匀分布到气孔表面的过程（表面或气相扩散），速度更快。

气孔表面积的变化 dA_s 有两个贡献：在球面部分，当添加原子时，是气孔表面的向里运动，即

$$dA_s\big|_s = -\chi_s \Omega d\zeta \tag{13-8}$$

式中，χ_s 是气孔曲率，$A_s|_s$ 是球面部分气孔表面积的变化。在气孔-晶界交界外（总长 L_Ψ），气孔表面消失，额外晶界面积出现。由图 13-8

$$\cos\frac{\Psi}{2} = \sin\varphi = \frac{1}{2}\frac{dA_s|_s}{L_\Psi}\frac{L_\Psi}{dA_p} \tag{13-9}$$

式中，$A_s|_j$ 是气孔-晶交叉处气孔表面积的变化，ϕ 如图 13-8 所定义。由二面角 Ψ 的定义[式(13-1)和(13-9)]

$$A_s\Big|_j = dA_p\frac{\gamma_b}{\gamma_s} \tag{13-10}$$

由式(13-4)及(13-8)，气孔表面积的变化为

$$dA_s = dA_s|_s + dA_s|_j = \chi_s\frac{dV}{\Phi} + dA_p\frac{\gamma_b}{\gamma_s} \tag{13-11}$$

• p. 90 •

定义晶粒单元包含一个晶粒及相邻气孔

$$C^3 Q = G^3 \tag{13-12}$$

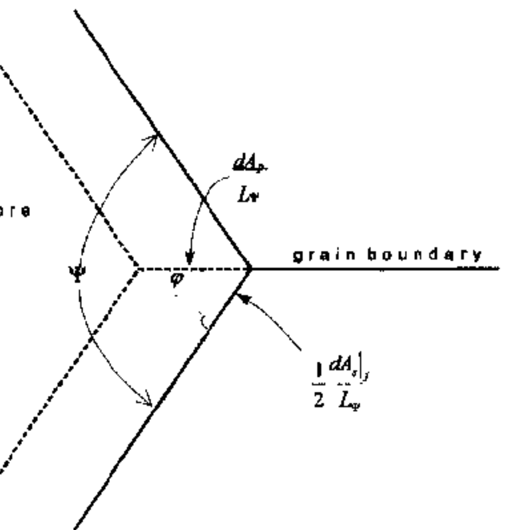


图 13-8 无限小收缩时，气孔-晶界交汇几何图(Eisele，1989)

式中，C 是为晶粒单元的尺寸，Q 为相对密度，G 为晶粒尺寸。引入几何因子 g_2 和 g_3，使 g_2C^2 和 g_3C^3 分别为晶粒单元的表面积和体积。为了计算晶界面积，首先确定

$$A_b + A_p = \frac{1}{2}\frac{g_2C^2}{g_3C^3}V \tag{13-13}$$

或积分形式，令 $g = g_2/g_3$

$$d(A_b + A_p) = \frac{1}{3}\frac{g}{C}dV \tag{13-14}$$

由式(13-7)，(13-12)和(13-14)，得到

$$\overline{\Delta\mu} = -\Phi\Omega\left(\frac{\gamma_s\chi_s}{\Phi} + \frac{1}{3}\frac{g}{C}\gamma_b + p\right) \tag{13-15}$$

括号中的三项为弯曲气孔表面的毛细管力，倾向于减小粉末压实体尺寸的晶界表面张力以及外部施加压力。在文献中，经常采用“烧结应力”，而不是“烧结势”。烧结应力 σ_Σ 是在粉末体中产生与表面张力同样驱动力所需的外部施加应力的大小(Mackenzie 和 Shuttleworth，1949；De Jonghe 和 Rahaman，1988)，烧结应力符合

$$\sigma_\Sigma = \frac{\gamma_s \chi_s}{\Phi} + \frac{1}{3}\frac{g}{C}\gamma_b \tag{13-16}$$

或者可以认为施加$-\sigma_\Sigma$大小的静水张应力可以使收缩停止(Gregg 和 Rhines,1973)。在烧结末期,当气孔内部的气体压力达到$-(\sigma_\Sigma+p)$时,收缩将停止。

对于一个十四面体 $g_2=3.45, g_3=0.523, g=6.60$(Stevens,1971)。把合理的数值代入式(13-16),我们发现烧结应力为 1MPa 数量级。考虑到轴向热压(≤30MPa)和热等静压(≤200MPa)时的施加应力,烧结势能可简单由$\overline{\Delta\mu}\approx\Phi\Omega p$ 给出。式(13-16)中的右端两项都与晶粒尺寸成反比。

13.4 动 力 学

通过驱动原子从晶界迁移到颈部表面,化学势差$\overline{\Delta\mu}$转变为坯体的收缩。在颈部边界各处,这种物质的移动必须以恒定速率进行,否则将产生孔洞。移动速率还必须与烧结势成正比,所以

$$\nabla^2\mu = K\,\overline{\Delta\mu} \tag{13-17}$$

· p. 91 ·

在晶界,μ 为化学势,K 为常数。因为在晶粒内部不能产生物质流动(不考虑位错攀移),所以

$$\nabla^2\mu_{\text{inside grain}} = 0 \tag{13-18}$$

下面为了解出方程(13-17)和(13-18),我们将作一些几何假设,建立起边界条件。在中期,由于颈部圆周对称性,方程可以很容易解出。我们引入极坐标 r 和 φ,以及颈部半径 R。考虑到晶界扩散只在初期,所以$\nabla\mu=\mathrm{d}\mu/\mathrm{d}r$,我们得到

$$\nabla^2\mu = K\,\overline{\Delta\mu} = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\right) \tag{13-19}$$

定义每个原子从源到壑穴的平均势差为$\overline{\Delta\mu}$

$$\mu(R) - \frac{1}{R^2\pi}\int_0^R\int_0^{2\pi}\mu r\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}r = \overline{\Delta\mu} \tag{13-20}$$

所有在晶界产生的物质流必将到达颈部:这种情况符合二维高斯发散定律

$$\int_0^R\int_0^{2\pi}\nabla^2\mu r\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}r = \int_0^{2\pi}R\,\nabla\mu\,\mathrm{d}\varphi \Rightarrow K\,\overline{\Delta\mu}R = 2\,\nabla\mu(R) \tag{13-21}$$

对式(13-20)积分两次,并由式(13-19),最后得到

$$K = \frac{8}{R^2} \tag{13-22}$$

由式(13-21),我们得到在气孔边界交汇处的化学势梯度

$$\nabla\mu(R) = \frac{4\,\overline{\Delta\mu}}{R} \tag{13-23}$$

以及在每一颈部通过晶界的体积流通量 J_b 为

$$J_b = 2R\pi\,\nabla\mu(R)\frac{\omega_b D_b \alpha_b}{kT} = 8\pi\,\overline{\Delta\mu}\,\frac{\omega_b D_b \alpha_b}{kT} \tag{13-24}$$

式中,α_b 为与晶界扩散系数相关的物质所迁移的原子体积分数,例如在 Al_2O_3 中,若

$D_b = D_b^{Al}$，那么 $\alpha_b = \frac{1}{2}$(Readey，1966 年)，ω_b 为晶界宽度，k 为玻尔兹曼常量，T 为绝对温度。

在颈部通过晶格的体积扩散通量 J_l 无法容易地计算。一个较好的估算值为(Eadie 和 Weatherly，1975)

$$J_l = J_b \frac{3RD_l\alpha_l}{4\omega_b D_b \alpha_b} \tag{13-25}$$

式中，D_l 为晶格扩散系数，对于晶格扩散，α_l 与 α_b 有相对应的含意。R 可用下式替换

$$\frac{ZR^2\pi}{g_2C^2} = \frac{A_b}{A_b + A_p} = \frac{1}{\Phi} \tag{13-26}$$

其中 Z 为配位数，得到

$$J_l = 6\sqrt{\mu\Delta\mu}\,\frac{D_l\alpha_l}{kT}\,\frac{\sqrt{g_2}C}{\sqrt{\Phi Z}} \tag{13-27}$$

每个晶粒单元有 Z 个颈部，每个颈部由两个单元共用，所以每晶粒单元的体积变化速率为 $\frac{1}{2}ZJ\Phi$，其中 $J = J_l + J_b$。当与单元体积相联系时，可给出了整个坯体的相对致密速率为

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{0.5ZJ\Phi}{g_2C^3} \tag{13-28}$$

• p. 92 •

最后得到

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \underbrace{\Phi\Omega\left(\frac{\gamma_s\chi_s}{\Phi} + \frac{g\gamma_b}{3C} + p\right)}_{\text{driving force}} \times \underbrace{\left(\underbrace{4\pi\frac{Z\Phi}{g_3C^3}\frac{\omega_b D_b \alpha_b}{kT}}_{\text{boundary diffusion}} + \underbrace{3\sqrt{\pi}\,\frac{D_l\alpha_l}{kT}\,\frac{\sqrt{Zg_2\Phi}}{g_3C^2}}_{\text{lattice diffusion}}\right)}_{\text{kinetic factor}} \tag{13-29}$$

由于与式(13-29)选用不同的几何假设，在文献中有许多不同的致密化速率方程(Lifshits 和 Shikin，1964；Johnson，1969；Coble，1961，1970；Beere，1975b；Eadie 和 Weatherly，1978；Swinklels 和 Ashby，1981；Hsueh 等，1986)，但所有方程都具有共性，即致密化速率与晶粒尺寸的依赖关系为负三次(晶格扩散)或负四次幂(晶界扩散)。对于热压烧结，由于驱动力与晶粒尺寸无关，依赖关系为负二次或三次幂。这些比例规律，可以用于估算产生相同致密速率，晶粒尺寸对所需烧结温度的影响。在晶界扩散控制情形下，设 $\dot{\rho} \propto \exp[-Q/(kT)]G^{-4}$为常数，可以得到

$$\ln G = \text{const} - \frac{Q}{4kT} \tag{13-30}$$

式中，Q 为扩散活化能。

这一关系式可用于解释不同烧结实验的结果(图 13-9)，也可用于推测在某一烧结温度，允许致密化所需要的粉体颗粒尺寸。只有当坯体的形状和均匀性与粉体颗粒尺寸无关时，方程(13-20)成立。这一条件很难满足，对很细的粉体尤其如此。

在离子键材料中，阳离子和阴离子必须同时扩散。不同离子可以沿不同路径迁移，但必须以相同速率进行。在最快路径扩散的最慢的离子决定着速率(Cannon 和 Coble，1975)。对于高驱动力(比如热压烧结)和快速动力学过程(细晶材料，或掺杂提高扩散系

数)，在界面移走或添加原子变为决速步骤(Wills 和 Nc Coy，1985)。在这种情形下(称为界面控制过程)，方程(13-9)中的动力学因子与晶粒尺寸的倒数成比例。

· p. 93 ·

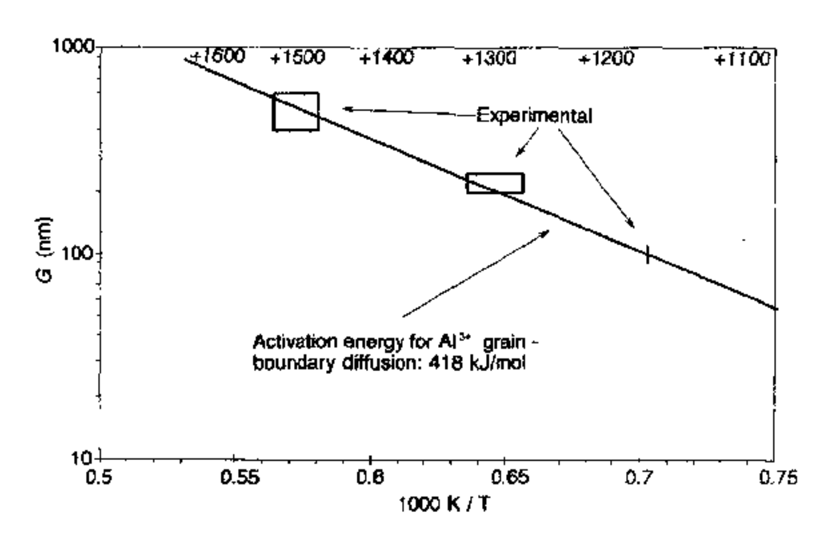


图 13-9　产生相同收缩速率时，烧结温度与粉体颗粒尺寸的关系：图中显示 Al_2O_3 的实验数据(Harbach 等，1990，Xue 和 Chen，1990；Yeh 和 Sacksd，1988)及阴离子晶界扩散控制速率时这些数据的关系(Cannon 和 Coble，1975)

13.5　粗　　化

烧结总是伴随着微观结构的粗化。如式(13-29)所示，由于驱动力降低以及使扩散路径变长，晶粒粗化将降低烧结速率，从而使动力学过程变慢。

与烧结类似，晶粒生长驱动力$\overline{\Delta\mu_{GG}}$是每个原子迁移穿过晶界的自由能减少的平均值。

$$\overline{\Delta\mu_{GG}} = \chi\gamma_b\Omega \tag{13-31}$$

式中，χ 是所有晶界的平均曲率，通常认为它与晶粒尺寸成反比。为了保持局部受力平衡，空隙需要固体物质填充，此处三晶粒交汇处晶界相交为 120°，因此晶界是有曲率的。理论上，这可以通过具有双倍曲率的六边形面的等边十四面体堆积而成(Kelvin，1887；Smith，1948)。但这种排列的可能性极小，并且只是亚稳的(无限小波动会引起晶粒无限的生长)，因此在自然界从未观察到。

晶粒生长规律可以通过简单的比例方法建立起来(Weaire 和 Kermode，1984 年)，假设微观形貌是时间的常数，例如晶界形状和归一化晶粒尺寸分布等，那么平均曲率随 $1/G$ 变化，其中 G 是平均晶粒尺寸或任何其它晶粒结构的线性量度。当驱动力随 $1/G$ 变化时，若晶界迁移率 M_b 是常数，晶粒生产速率 G 也随 $1/G$ 变化。这一规律可导出抛物线生长定律。

$$\frac{\dot{G}}{G} = \frac{\gamma_b M_b}{G^2} \tag{13-32}$$

与其它理论一样(Feltham，1957s；Hillert，1965；Kurtz 和 Carpay，1980)，这些理论也

都预测出不变的归一化晶粒尺寸分布。正像浓度梯度上的扩散是由于原子随机运动一样，当晶粒生长被认为是晶粒的随机尺寸波动时，也可以得到同样的结果(Louat,1974)。若晶界迁移率是常数，两种处理方法是等同的(Chen,1987)，这正如扩散在原子学上可被描述为(原子)随机移动，而动力学上是由于浓度梯度。

多数实验测得的晶粒生长指数大于 2。一组从区域提纯金属和名义上的纯陶瓷测得的指数表明(Anderson 等,1984)，这些指数介于 2 与 4 之间，平均约为 2.6。这种与理论明显的偏差可能是由于驱动力不是与 $1/G$ 成比例，或晶界迁移率随晶粒尺寸(或时间)变化。后者可能是由于晶界杂质的富集引起的(Cahn,1962;Brook,1968)，或者由于晶粒生长时，(控制迁移率)的晶界边缘浓度的变化(Chen,1987)。但在致密材料中通常可以认为晶粒生长服从指数规律(Atkinson,1988)，即

$$\frac{\dot{G}}{G} = \frac{B}{G^m} \qquad (13\text{-}33)$$

• p. 94 •

式中，B 为常数，包含 γ_b 和 M_b，m 是晶粒生长指数。

当晶粒生长由晶界连续第二相控制，晶界迁移率与第二相层的厚度成反比时，式(13-33)仍成立(La,1968)。那么在式(13-33)中，形式上 $B \propto 1/G$，可以得出

$$m_{impure} = m_{pure} + 1 \qquad (13\text{-}34)$$

若由于静电(Kliewer 和 Koehler,1965)和尺寸(Johnson,1971)，杂质在界晶附近偏析，仍可得到相同的关系(式(13-34))。若晶粒生长由杂质拖曳控制(Brook,1968)，关系式将产生偏离(无第二相时)。

由于质量守恒，若晶粒平均尺寸增加，晶粒总数必然减少。当晶粒界面是凸面时，即比平均面数少时，晶粒将缩小。三维下，一个晶粒可以最少具有四个面。所以，晶粒生长可以看做是四面晶粒的消失(具有比四个面多的晶粒通过晶粒小界面的消除，而变为四个面)，若气孔处于晶粒角处，这些气孔将聚集在晶粒消失处(图 13-10)。因此，晶粒粗化总是伴随着气孔的粗化(Kingery 和 Francois,1965)。只要第二相物质保持附在晶界，并且第二相原子扩散足够快，这一规律对任何第二相夹杂物也成立(Green,1982)。

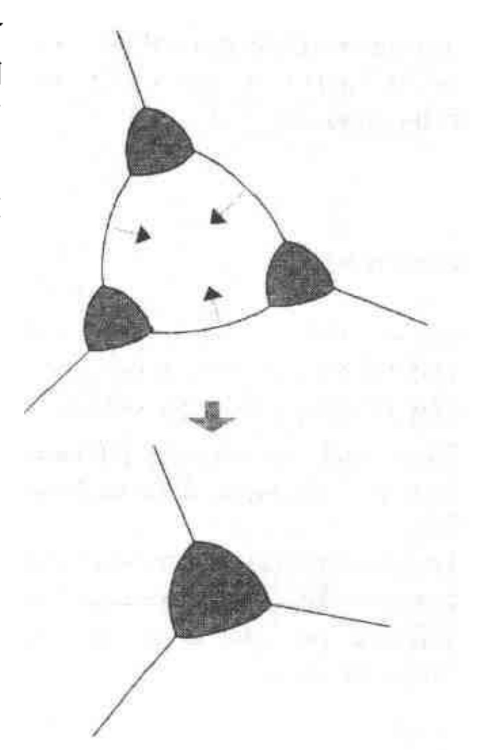


图 13-10 晶粒粗化时小晶粒的消失，将导致气孔粗化

位于晶界的气孔(或任何夹杂物)具有保持在晶界的倾向，这是由于它的存在会减小晶界能。当晶粒生长，晶界移动时，除非气孔留在后面对系统能量更低，气孔将随晶界一起移动。具有气孔的晶界的移动阻力是气孔和晶界本身阻力之和。

$$\frac{A_b + A_p}{M_{total}} = \frac{A_b}{M_b} + \frac{A_p}{M_p} \qquad (13\text{-}35)$$

式中，M_p 和 M_b 是气孔和晶界的迁移率，定义为单位应力下的速率。气孔迁移率取决于气

孔尺寸和物质前端到后缘的迁移路径(Shewman,1964;Yan,等,1983)

$$M_p \propto r^{-\nu} \tag{13-36}$$

式中,r 是相当球形气孔半径,若总气体压力与气孔表面张力处于平衡,即 $p_{gas}=2\gamma_s/r$。表面扩散时,$\nu=2$;晶格和气体扩散时,$\nu=1$;蒸发凝聚和气体扩散时,$\nu=0$。比例常数包含相应的扩散系数和二面角(Hsueh,等,1982;Svoboda 和 Riedel,1992)。

·p.95·

只要气孔保持与晶界接触,式(13-35)保持成立。但若$\overline{\Delta\mu_{GG}}$很大(小晶粒尺寸),关系式会偏离。当气孔很小并且广泛分布时,这种情况易发生。当气孔小且分布广泛时($A_b/M_b \gg A_p/M_p$),粗化由本征晶界扩散控制;当气孔很大并且彼此很近时($A_b/M_b \ll A_p/M_p$),粗化由气孔控制(Brook,1969;Rodel 和 Glaeser,1990)。一个被移动的晶界留在后面的气孔会陷入晶粒内部。这里扩散到下一晶界的路径很长,所有的物质只有通过晶格扩散。这种气孔的收缩很慢,烧结后它可能会残存下来。

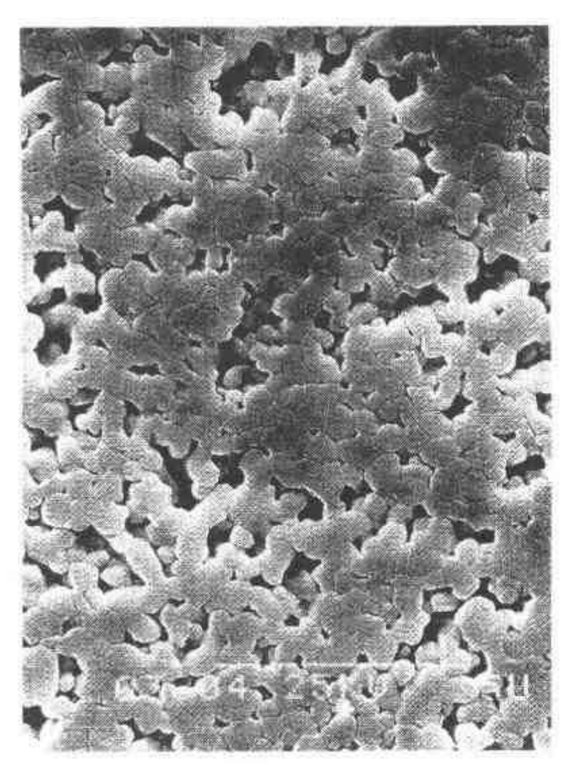


图 13-11 烧结中期时的晶粒结构,其中一些区域已几乎致密化(热压 Al_2O_3,22MPa,50s,1450℃;相对密度 80%,19.5%开气孔)

对于各种多孔材料,在烧结时,可以观察到指数接近 3,只依赖于指数规律(Coble,1961;Coble,和 Cupta,1967;Rhaman 等,1986)。这与在致密材料中所观察到的没有显著区别。可以得出结论,即晶粒生长不只主要由气孔拖曳控制。确实已经观察到(Shaw 和 Brook,1986),在烧结中期,大部分晶粒生长发生在局部致密区域,由本征或杂质拖曳控制。由于圆柱形气孔很难与迁移着的晶界分离(Riegel 和 Svoboda),通过网状结构粗化不易发生。但如图 13-11 的结构,可以清楚地看到,当气孔非均匀分布时,在几乎致密化的区域,粗化是如何发生的。

·p.96·

由于致密化速率取决于实际晶粒尺寸,晶粒生长速率是烧结过程的函数,因此两个过程是相互关联的。现在已建立的一些关系式已用于计算密度和晶粒尺寸的相互关系(Harmer,1984)。带入不同的扩散系数、晶界迁移率,驱动力等值,有可能(至少是理论上)研究过程参数和掺杂物对微观结构发展的影响。原则上,与粗化相比,任何有利于致密化的方法将导致快的烧结速率和细化的最终微观结构。这些方法中,最显著的是通过热压增加驱动力(见本卷第 16 章)。

13.6 不均匀性

实际上,烧结坯体不像上述大部分章节中假设的那样均匀。主要存在三种类型的不均匀性。

(a)均匀分散的夹杂物,它们可以是刚性的,或至少与四周基体表现出慢得多的收缩。这些夹杂物可以是团聚体(图 13-12),非均匀分布的第二相,或者特意引入的密实颗粒,比如纤维和晶须。

(b)坯体密度或成份的宏观梯度。

(c)由于不良粉体工艺或烧除有机"脏物"时导致的宏观气孔(Lange,1984,Hirata 等,1990。)

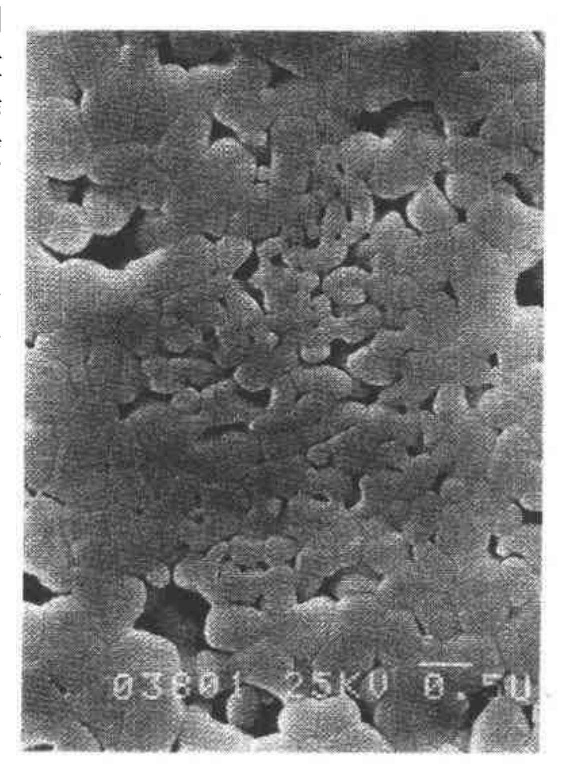


图 13-12 由团聚引起的低密度区域,此区域只能达到低的配位数,因此,团聚体几乎无收缩,晶粒生长几乎不可能(同图 13-11 中的样品)

刚性夹杂物不随周围多孔坯体一起致密化。因此,基体内部将产生与烧结应力相反的静水张应力(Hsueh 等,1986a;Bordia 和 Scherer,1988)。随着时间,这种应力会由于夹杂物周围基体的蠕变而消除。但已有实验表明,1%体积均匀分散的刚性物会显著降低致密化速率(Hsueh 等,1986b)。

宏观密度梯度通常会导致致密化速率的梯度(烧结时引起应力)以及最终收缩的梯度(引起形状变形)。当采用轴向干压法成型复杂形状部件时,密度梯度经常是不可避免的。但已有成功的尝试,通过成型略有变形的坯体来补偿不均匀收缩(Riedel 和 Sun,1992)。

大气孔(大于四周晶粒)的表面曲率是凹的(从气孔观察)。因此式(13 16)左端第一项是反号,此大气孔收缩的驱动力将减少。气孔与周围晶粒将同刚性夹杂物表现为相似的行为。

· p. 97 ·

因此,烧结通常不能愈合由于先前工艺引入的缺陷。但不均匀物总是存在的,也是正常的。若可能,必须设计烧结工艺克服夹杂质物的有害影响。晶粒生长抑制剂可以减少尚未致密化区域的粗化,而更高的烧结温度或液相有助于缓解夹杂物引起的应力。

13.7 参考文献

Anderson, M. P., Srolovitz, D. J., Grest, G. S., Sahni, P. S. (1984), *Acta Metall. 32*, 783.

Atkinson, A. V. (1988), *Acta Metall. 36*, 469.

Beere, W. (1975a), *Acta Metall. 23*, 131.

Beere, W. (1975b), *Acta Metall. 23*, 139.

Bordia, R. K., Scherer, G. W. (1988), *Acta Metall. 36*, 2411.

Brook, R. J. (1968), *Scr. Metall. 2*, 375.

Brook, R. J. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 56.

Burke, J. E., Lay, K. W., Prochazka, S. (1980), in: *Sintering Processes:* Kuczynski, G. C. (Ed.). New York: Plenum, p. 417.

Cahn, J. W. (1962), *Acta Metall. 10*, 789.

Cannon, R. M., Coble, R. L., (1975), in: *Deformation of Ceramic Materials:* Bradt, R. C., Tressler, R. E. (Eds.). New York: Plenum, pp. 61–100.

Chen, I.-W. (1987), *Acta Metall. 35*, 1723.

Coble, R. L. (1961), *J. Appl Phys. 32*, 787 [Erratum: (1965), *J. Appl Phys. 36*, 2327].

Coble, R. L. (1970), *J. Appl Phys. 41*, 4798.

Coble, R. L., Gupta, T. K. (1967), in: *Sintering and Related Phenomena:* Kuczynski, G. C., Hooton, N. A., Gibbon, C. F. (Eds.). London: Gordon and Breach, p. 423.

DeHoff, R. T. (1984), in: *Sintering and Heterogeneous Catalysis:* Kuczynski, G. C., Miller, A. E., Sargent, G. A. (Eds.). New York: Plenum, p. 23.

De Jonghe, L. C., Rahaman, M. N. (1988), *Acta Metall. 36*, 223.

Eadie, R. L., Weather G. C. (1975), *Scri. Metall. 9 (3)*, 285.

Eadie, R. L., Weatherly, G. C., Aust, K. T. (1978), *Acta Metall. 26*, 759.

Eisele, U. (1989), "The Value of Kinetic Studies for the Determination of Sintering Mechanisms". Ph.D. Thesis, University of Leeds.

Feltham, P. (1957), *Acta Metall. 5*, 97.

Green, D. J. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 610.

Gregg, R. A., Rhines, F. N. (1973), *Met. Trans. 4*, 1365.

Harbach, F., Neeff, R., Nienburg, H., Weiler, L. (1990), in: *Ceramic Powder Processing Science:* Hausner, H., Messing, O. L., Hirano, S. (Eds.). Cologne: Deutsche Keramische Gesellschaft, p. 609.

Harmer, M. P. (1984), in: *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics:* Kingery, W. D. (Ed.). Westerville, O.H.: American Ceramic Society.

Herring, C. (1950), *J. Appl Phys. 21*, 301.

Herring, C. (1951), in: *The Physical of Powder Metallurgie:* Kingston, W. E. (Ed.). New York: McGraw-Hill, p. 143.

Hillert, M. (1965), *Acta Metall. 13*, 227.

Hirata, Y., Aksay, I. A., Kikuchi, R. (1990), *Nippon Sermakkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi 98 (2)*, 126.

Hsueh, C. H., Evans, A. G., Coble R. L. (1982), *Acta Metall. 30*, 1269.

Hsueh, C. H., Evans, A. G., Cannon, R. M., Brook, R. J. (1986a), *Acta Metall. 34*, 927.

Hsueh, C.H., Evans, A. G., McMeeking, R. M. (1986b), *J. Am. Ceram. Soc. 69 (4)*, C-64.

Johnson, D. L. (1969), *J. Appl Phys. 40*, 192.

Johnson, W. C. (1977), *Met. Trans. A8*, 1413.

Kelvin, L., Thomson, W. (1987), *Phil. Mag. 24*, 503.

Kingery, W. D. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing:* Onoda, G. Y., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, pp. 291–305.

Kingery, W. D., François, B. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48 (10)*. 546.

Kliewer, K. L., Koehler, J. S. (1965), *Phys. Rev. A 140*, 1226.

Kuczynski, G. C. (1949), *Trans. AIME 185*, 169.

Kurtz, S. K., Carpay, F. M. A. (1980), *J. Appl Phys. 51*, 5725.

Lange, F. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67 (2)*, 83.

Lay, K. W. (1968), *J. Am. Ceram. Soc. 51*, 373.

Lifshits, I. M., Shikin, V. B. (1964), *Sov. Phys. – Solid State 6*, 1362.

Louat, N. P. (1974), *Acta Metall. 22*, 721.

Mackenzie, J. K., Shuttleworth, R. (1949), *Proc. Phys. Soc. (London) B62*, 833.

Rahaman, M. N., De Jonghe, L. C., Brook, R. J. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 53.

Readey, D. W. (1966), *J. Appl Phys. 37*, 2309.

Riedel, H., Sun, D.-Z. (1992), in: *Numerical Methods in Industrial Forming Processes:* Chenot, J.-L., Wood, R. D., Zienkiewicz, O. C. (Eds.). Rotterdam: Baldema, pp. 883–886.

Riedel, H., Svoboda, J. (1993), *Acta Metall. 41*, 1929.

Rödel, J., Glaeser, A. M. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3302.

Schatt, W. (1989), personal communication.

Shaw, N. J., Brook, R. J. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 107.

Shewmon, P. G. (1964), *Trans. AIME 230*, 1134.

Smith, C. S. (1948), *Trans. AIME 175*, 15.

Smith, C. S. (1964), *Metall. Rev. 9*, 1.

Smith, W. O., Foote, P. D., Busang, P. F. (1929), *Phys. Rev. 34*, 1271.

Stevens, R. N. (1971), *Phil. Mag. 23*, 265.

Svoboda, J., Riedel, H. (1992), *Acta Metall. 40*. 2829.

Svoboda, J., Riedel, H., Zipse, H. (1994), *Acta Metall. 42*, 435.

Swinkels, F. B., Ashby, M. F. (1981), *Acta Metall. 29*, 259.

Underwood, E. E. (1970), *Quantitative Stereology*. Reading, MA: Addison-Wesley.

Vieira, J. M., Brook, R. J. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 450.

Weaire, D., Kermode, J. P. (1984), *Phil. Mag. B50*, 379.

Wills, R. R., McCoy, K. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, C-95.

Xue, L. A., Chen, I. W. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3518.

Yan, M. F., Cannon, R. M., Bowen, H. K., Chowdhry,

U. (1983), *Mater. Sci. Eng. 60*, 275.
Yeh, T. S., Sacks, M. D. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 841.

一般阅读资料

Ashby, M. F. (1974), *Acta Metall. 22*, 275.
Atkinson, A. V. (1988), *Acta Metall. 36*, 469.
Beere, W. (1975), *Acta Metall. 23*, 131 and 139.
Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science*. Orlando, FL: Academic Press, Chap. 11.
Coble, R. L., Burke, J. E. (1963), in: *Progress in Ceramic Science*, Vol. 3: Burke, J. E. (Ed.). New York: Pergamon, pp. 197–251.
Handwerker, C. A., Blendell, J. E., Kaysser, W. (Eds.) (1990), *Sintering of Advanced Ceramics*, Ceramic Transactions, Vol. 7. Westerville, OH: American Ceramic Society.
Hsueh, C. H., Evans, A. G., Cannon, R. M., Brook, R. J. (1986), *Acta Metall. 34*, 927.
Hsueh, C. H., Evans, A. G., McMeeking, R. M. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69(4)*, C-64.
Kuczynski, G. C. (Ed.) (1980), *Sintering Processes*, Materials Science Research, Vol. 13. New York: Plenum Press.
Kuczynski, G. C., Miller, A. E., Sargent, G. A. (Eds.) (1984), *Sintering and Heterogeneous Catalysis*, Materials Science Research, Vol. 16. New York: Plenum Press.
Riedel, H., Zipse, H., Svoboda, J. (1994), *Acta Metall. Mater. 42*, 445.

14 液相烧结

Oh-Hun Kwon
Northboro R & D Conter, Saint-Gobain/Norton Industrial Ceramics Corporation,
Northboro, MA. U. S. A.
(司文捷 译 关振铎 校)

目 录

符号与缩语表

A_{sv}, A_{ss}, A_{sl}, A_{lv}	粉末体中固相(s),液相(l)和气相(v)间的界面面积
$A(g)$, $B(g)$, $C(g)$	几何常数,取决于相对密度,液相体积和颗粒接触的几何形状
c_l	溶质在液相中的溶解度
D_b	晶界扩散系数
E	活化能
F	力
ΔG	系统自由能变化
h	液相膜厚度
K	界面反应常数
k	晶粒生长速率常数
k_B	玻尔兹曼常量

n	半径(或晶粒尺寸)指数
R_1,R_2	弯液面的主半径
r_c	接触半径
r_l	颗粒接触处液相面的半径
r_p	气孔半径
r_s	固相颗粒半径
S_D	致密化驱动力
t	时间
T	绝对温度
V_l,V_p,V_s	液相、气孔和固相的体积分数
$\gamma_{sv},\gamma_{ss},\gamma_{sl},\gamma_{lv}$	固 气,固-固,固-液和液-气(表面张力)界面能
δ	两晶粒晶界液相膜厚度
η	液相粘度
θ	接触角或浸润角
μ	化学势
ρ	相对密度
ρ_0	被始密度
$\Delta\rho$	密度差
ρ_r,ρ_s,ρ_p	重排、溶解-沉淀和气孔排除的致密化速率
σ	应力(或压强)
σ_a	施加应力
σ_p	气孔内部气相压力
Ω	固相摩尔体积
D. F.	致密化驱动力
EDS	能量色散光谱分析
HIPing	热等静压
HRTEM	高分辨率透射电子显微镜
LFM	液相膜迁移
LPS	液相烧结
MAS	镁铝硅酸盐($MgO-Al_2O_3-SiO_2$)
PLZT	$(Pb,La)(Zr,Ti)-O_3$
P,S	颗粒尺寸
PZT	$Pb(Zr,Ti)O_3$
SEM	扫描电镜
SSS	固态烧结
TEM	透射电镜
TKD	十四面体
VCS	粘滞复合烧结
VGS	粘滞玻璃相烧结
YAG	钇铝石榴石

14.1 引　言

从多孔粉末压实体制备各种致密陶瓷体，液相烧结(LPS)是一种重要的致密化过程。经过对 80Fe-20Cu 粉末体的烧结实验，液相烧结工业上最早用于粉末冶金制品(Price 等，1938)。虽然大多数陶器及瓷器等古代陶瓷也是采用复杂的 LPS 过程制造的，但都是以手工业方式进行的，目前采用 LPS 制造的技术陶瓷包括氧化铝和 AlN 电子基片，氧化铝和 SiC 机械密封件，氧化铝和 Si_3N_4 电热塞，氮化硅/sialon 结构部件，ZnO 压敏电阻，$BaTiO_3$ 电容器，PLZT[(Pb,La)(Zr,Ti)-O_3]压电元件以及各种复合材料。LPS 作为致密化过程的主要优点是提高烧结动力学。采用比固态烧结(SSS)低的温度，通常 LPS 可以容易地烧结难以采用 SSS 烧结的固体粉末。LPS 的另一个主要优点为：LPS 是一种制备具有控制的微观结构和优化性能的陶瓷复合材料的方法，如一些具有显著改善断裂韧性的氮化硅复合材料。

表 14-1　液相烧结时发生的各种动力学过程

过程	描述
熔化	初始液相形成
浸润：	
展开	自由固相表面被液相浸润
渗透	固相表面之间被液相浸润
固相溶解	固相在液相中溶解
液相扩散进固相	液相组分扩散进固相
化学反应	固相、液相和气相之间的反应，如由于不一致熔化反应产物的形成
重排	毛细管力引起的颗粒向更高堆积密度的滑动(移动)
溶解-沉淀	固相的溶解和溶质的再沉淀导致物质迁移
气孔孤化(闭合)	连续气孔通道孤立
气孔排除	气孔和空穴从内部气孔扩散至坯体表面
晶粒生长和粗化	气孔生长，晶粒数目减少
(Ostwald 熟化)	
颈部生长	固相-固相接触面积生长
气孔生长和粗化	气孔生长，气孔数目减少
晶粒/液相流动	晶粒和液相向宏观气孔的流动
鼓胀	坯体中气体压力引起的局部鼓胀
固化	冷却时液相的固化
结晶化	冷却时液相的结晶

总体上讲，LPS 工艺步骤与 SSS 非常相似。首先，两种或更多种固体粉末采用干法或湿法混合工艺均匀混合。混合粉末采用不同成形方法成形为具有 50%—65%相对密度的坯体，如单向模压、冷等静压、注射成形等。陶瓷坯体的结构可以是随机的松散或密实的堆

积。加热粉末体,液相(典型为1Vol%—20Vol%)通过一种或多组分的熔化或通过组分间的反应而形成。当固体颗粒和液相混合体烧结在一起,粉末体的气孔逐渐减少而形成致密陶瓷体,就得到了有用的工程部件。如表14-1所描述,LPS过程中同时或连续发生一些物理和化学过程。列于表14-1中一些过程促进致密化,而一些过程有害于致密化。因此应该以对烧结的基本物理和化学过程的理解为基础,对LPS烧结过程的材料系统和工艺步骤进行设计,促进烧结时的有利过程,减少不利过程。

· p. 103 ·

LPS烧结有三个基本要求(Kingery,1950;Kingery and Narasimhan,1950):(i)在烧结温度必须有液相存在,(ii)固相可被液相很好浸润(即低接触角),(iii)固相必须在液相中有一定的溶解度。金属的LPS烧结已经有深入的研究,对此有很出色的专著(Erememko等,1970;German,1985)。与金属体系相比,陶瓷体系具有粘性晶界相、有限互溶、复杂结晶系统以及组分间反应慢等特点。例如,图14-1显示不同致密化方法的液相的粘度范围。注意到陶瓷中最常见的硅酸盐晶界相的粘度水平(Riebling,1964),比金属的粘度高约三个数量级。但非玻璃形成液相的粘度可以同金属一样低。所以,陶瓷的LPS烧结行为与金属明显不同。

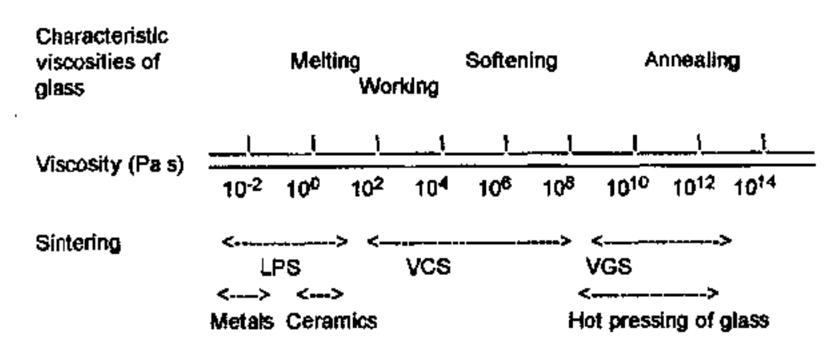


图14-1 不同烧结方法的液相粘度区域与特征典型粘度值得比较;LPS:液相烧结,VCS:粘滞复合烧结,VGS:粘性玻璃烧结

14.2 液相烧结的不同阶段

· p. 104 ·

LPS烧结致密化过程根据三种速率机理,传统上划分为三个明显的阶段(Kingery,1950),在图14-2中,示意性表示为阶段Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ。但明显致密化之前,发生一些重要的物理化学过程,如熔化、浸润(或液相流动)以及固相和液相之间的反应;在图14-2中表示为阶段0。阶段0为过渡态,只产生可忽略的致密化。随着密度增加,致密化机理逐渐从重排(阶段Ⅰ)到溶解-沉淀(阶段Ⅱ),最后的气孔(或气相)排除(阶段Ⅲ)。表14-2给出了不同的致密化机理和典型的致密化(体积收缩)速率。但在实际粉末体中,如图14-2(b)所示,交接阶段之间存在明显的重叠。一般来说,随着烧结的进行,致密化速率显著减小,一般从10^{-3}/s变为10^{-5}/s。如图14-2(b)所示,随着烧结时间的延长,在LPS烧结的后期,会出现明显的反致密化(或反烧结。)

表 14-2　液相烧结的不同阶段和相对应的致密化速率

LPS 阶段	致密化速率[a]	
	竞争的致密化速率[b]	典型的致密化速率[b]
阶段 0:熔化和润湿		
阶段 1:重排		
	$\rho_r \gg \rho_s$	$\rho_r > 10^{-3}s^{-1}$
阶段 1/2:过渡阶段		
	$\rho_r = \rho_s$	
阶段 2:溶解-淀析		
	$\rho_r \ll \rho_s$	$\rho_s = 10^{-4}s^{-1}$
阶段 2/3:过渡阶段		
	$\rho_s = \rho_p$	
阶段 3:气孔排除		
	$\rho_s \gg \rho_p$	$\rho_p < 10^{-5}s^{-1}$

a. 由氧化铝-玻璃体系的 LPS 动力学数据算得。

b. ρ_r,ρ_s,ρ_p 分别是重排、溶解-淀析和气孔排除的致密化速率。

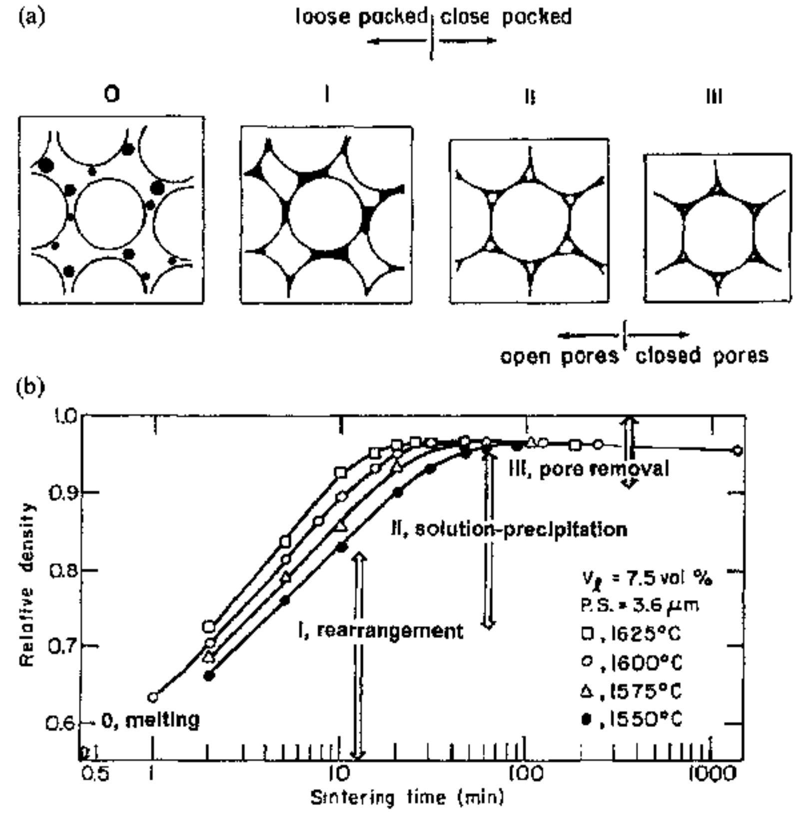


图 14-2　(a)液相烧结不同阶段的示意图(0:熔化;Ⅰ:重排;Ⅱ:溶解-沉淀;及Ⅲ:气孔排除)。(b)在不同温度下,氧化铝-玻璃体系中,实际致密化作为烧结时间的函数所示意的不同 LPS 阶段

为了定量描述烧结的三个阶段，Kwon 和 Messing(1991)提出了三元液相烧结相图(图 14-3)。LPS 烧结的各阶段和主导烧结机理作为固相(V_s)、液相(V_l)和气孔(V_p)的相对体积分数的函数，画在图中。致密化过程中，固态烧结(SSS)、LPS 烧结、粘滞复相烧结(VCS)和粘滞玻璃相烧结(VGS)的相对体积分数的变化可表示为致密化方向。对于 LPS 烧结，在 O 点的多孔粉末压制体顺序通过三个烧结机理区域(图 14-3 中 Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ 区域)，沿着箭头到 Q 点而致密。三个区域之间的两边界可通过压制体的几何结构分析而确定。假设单一尺寸球形颗粒，当达到密堆结构 $V_s=0.74$ 时，颗粒的重排将停止。在图 14-3 中，溶解沉淀的致密化边界可保守地确定为三角形 DEF。

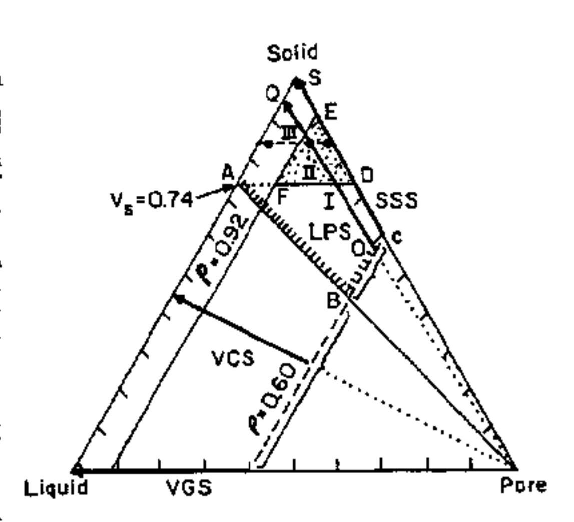


图 14-3　三元相图表示由 SSS、LPS、粘滞复相烧结(VCS)以及粘滞玻璃相烧结(VGS)时的相的体积分数关系。箭头表示初始密度为 60%时，各相体积分数变化方向。在 LPS 烧结区域 ABCS，表示出此烧结机理的不同分阶段 Ⅰ：重排，Ⅱ：溶解-沉淀，Ⅲ：气孔排除(Kwon 和 Messing，1991)

$$
\begin{aligned}
0.74 &< V_s < 0.92 \\
0 &< V_l < 0.20 \qquad (14\text{-}1) \\
0.08 &< V_p < 0.26
\end{aligned}
$$

在溶解沉淀末期，当气孔封闭后，即当 $\rho(=V_s+V_l)>0.92$ 时，最终烧结阶段(气孔排除)会立即开始。具有过量液相粉末体(20～100Vol%；在图 14-3 中 VCS 和 VGS)的烧结行为与 LPS 差别很大。VCS 和 VGS 不必需要溶解沉淀作为致密化机理。因此，不要把这两个过程与 LPS 混淆。

14.3　液相浸润

固相被液相很好的浸润是 LPS 烧结的基本要求。设一滴液体放置在完全平整的表面，并且与周围的气相处于平衡。杨氏方程给出力的平衡为(Hiemenz，1977)

$$\gamma_{lv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \qquad (14\text{-}2)$$

式中，γ_{lv}是液-气界面能(表面张力)，θ 为接触(浸润)角，γ_{sv}和 γ_{sl}分别是固-气和固-液界面能。对于有效的 LPS 烧结，接触角应足够小(如小于 45°)，使固相颗粒达到充分浸润。

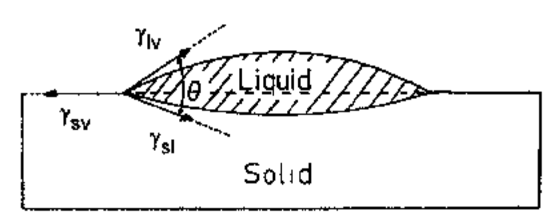


图 14-4　当液相溶解结晶相时，液相在固相上的示意图

固相被液相的浸润极大地取决于系统的温度和化学反应。很少量的添加剂也可显著地改变液相的浸润性。可以通过选择更有效的添加剂，设计液相成分，使之具有较低的浸润角。在多数测试中，接触角也随时间而变化(Towers，1954)。由于在 LPS 系统中液相和固相间的反应及溶解的结果，浸润角可通过

图 14-4 所示的方法来确定。对于接触角更精确地确定，可采用所感兴趣温度（如烧结温度）下的平衡点成份的液相。

• p. 106 •

Kwon（1986 年）报道了 MAS（镁-铝-硅酸盐）玻璃，在蓝宝石基体（0001）面上的浸润角。通过加热 1 小时并空冷，氧化铝溶解在低共熔 MAS 玻璃中，形成平衡玻璃成分。对于这一系统，采用图 14-4 所示方法，在 1400－1600℃测得的接触角范围为 45－22°。注意氧化铝/玻璃系统的 LPS 烧结通常在 1500—1600℃进行。在 1400℃烧结速率太低，因此实际上不用。图 14-4 的测试技术还用于确定各种不同热处理过程界面反应以及晶界相的结晶化。

14.4 烧结驱动力

图 14-5 描述了简化的两晶粒接触（两球模型）固-液-气系统。热动力学驱动力减小系统的界面自由能，驱动 LPS 烧结致密化。总体来说，在固-液-气系统中从一种形态进行到另一种（见图 14-2a）的自由能变化为

$$\Delta G = (\Delta A_{sv}\gamma_{sv}) + (\Delta A_{ss}\gamma_{ss}) + (\Delta A_{sl}\gamma_{sl}) + (\Delta A_{lv}\gamma_{lv}) \tag{14-3}$$

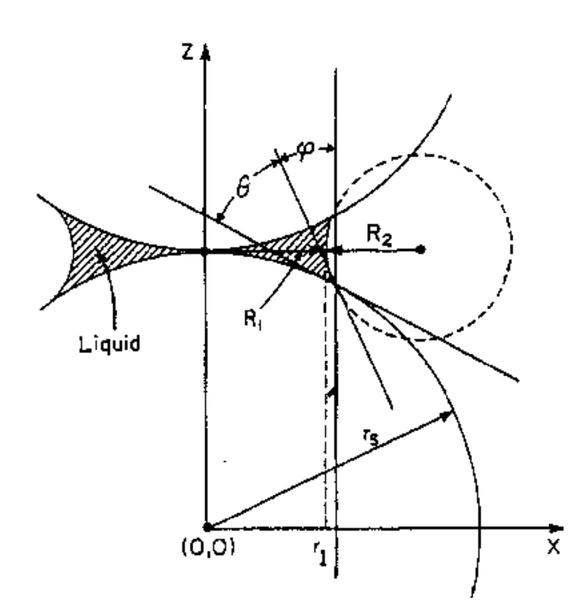


图 14-5　液相烧结经典双球模型。由于液相凹镜在晶粒接触点形成的拉普拉斯力，导致在接触点处的法向压应力（Heady 和 Cahn，1970）

其中 ΔA_{sv}，ΔA_{ss}，ΔA_{sl}和 ΔA_{lv}是不同界面面积的变化，γ_{sv}，γ_{ss}，γ_{sl}，γ_{lv}是所对应的界面能（下标 s，l 和 v 分别代表固相、液相和气相）。若假设固相被液相很好的浸润，则 ΔA_{sv}和 ΔA_{ss}不重要。而且当无晶粒生长时，ΔA_{sl}可忽略。因此在确定 LPS 烧结驱动力时，ΔA_{lv}是主要的和最重要的变量。

• p. 107 •

如图 14-5 所示，假设两球体间接触处形成液相凹镜，每个接触的力为

$$F = (2\pi r_1\gamma_{lv}\cos\varphi) - \left[\pi r_1^2\gamma_{lv}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\right] \tag{14-4}$$

其中 r_1 是凹镜的半径，φ 如图 14-5 中所定义，R_1 和 R_2 是弯液面的主半径。式（14-4）中的第一项取决于液相表面张力。第二项是由于液-气相弯曲界面而形成，被称为拉普拉斯（Laplace）力。当对于接触角 $\theta < 30°$，浸润很好的情形，角 φ 变为很大，第一项可忽略。因此对于具有很好浸润时，烧结中期的致密化驱动力（D. F.），可由在颗粒接触点弯液面产生的拉普拉斯力近似给出。

图 14-5 中，毛细管力被接触点的压应力所平衡。毛细管力导致化学势 μ 的增大。假设应变能的贡献可忽略，应力和化学势差的关系为

$$\Delta\mu = \mu' - \mu^0 = \sigma\Omega \tag{14-5}$$

式中，$\Delta\mu$ 是由在液-固界面的正应力 σ 所引起的化学势差，μ' 为在某一正应力下的化学势，μ^0 为在参比态下的化学势，Ω 为固相的摩尔体积。对于正规溶液，正应力下的相应溶解度为

$$\ln\left(\frac{c_1'}{c_1^0}\right)=\frac{\sigma\Omega}{k_B T} \tag{14-6}$$

式中，C_1' 是正应力下的溶解度，C_1^0 是参考态下的溶解度，k_B 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度。因此，接触点溶解度的增加将导致浓度梯度 ΔC_1，从而产生物质迁移开接触点的驱动力。

14.5 基本致密化机理

14.5.1 重排

在 LPS 烧结初期，会发生一些连续的、同时发生的过程，包括熔化、浸润、铺展和再分布。由于固相颗粒周围局部毛细管力呈随机方向，固相和液相都会经历显著的重排过程。局部的重排由颗粒接触方式和弯液面几何形状所控制，产生颗粒切向和旋转运动。在 LPS 烧结过程中，颗粒间的液相膜起润滑作用。颗粒重排向减少气孔的方向进行(减小式(14-3)中的 $\Delta A_{lv}\gamma_{lv}$)，同时减小系统的表面自由能。当坯体的密度增加时，由于周围颗粒的紧密接触，颗粒进一步重排的阻力增加，直至形成紧密堆积结构。

早期基于轴对称的模型(如图 14-5)，不能充分解释重排的驱动力和相应的移动方向。重排的驱动力来自毛细管力的不平衡，这种不平衡来自颗粒和颗粒尺寸的分布，颗粒的不规则形状，坯体中局部密度波动以及材料性质的各向异性。对于各种颗粒形状和接触几何形状，若颗粒接触几何形状是已知的，可计算出重排的驱动力(Heady 和 Cahn，1970；Cahn 和 Heady，1970)。颗粒堆积的随机性导致颗粒的局部运动：推拉、滑动和转动。

• p. 108 •

模型表明，固相颗粒间层状液相的粘滞流动限制了重排过程(Kwon，1986)。假设两颗粒间有一牛顿型液体，形变速率与施加在颗粒上的剪切应力成正比。因此，所得到的致密化速率由下式给出：

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta\rho/\rho_0)}{\mathrm{d}t}=A(g)\frac{\gamma_{lv}}{\eta r_s} \tag{14-7}$$

式中，ρ 为相对密度，ρ_0 为初始坯体密度，$\Delta\rho$ 为密度差，t 为时间，$A(g)$ 为几何常数，它是 V_1，ρ 和接触几何形状的函数，η 是液相的粘度，r_s 是固相颗粒半径。$A(g)$ 随固相和液相的体积分数增大而增大，随相对密度增大而减小。对于实际的颗粒压制体，在约 30—35Vol%液相时，只通过重排可达到完全致密化(Kingery，1950；Kingery 和 Narasimhan，1950)。

具有过量液相粉末压制体的重排行为与 LPS 过程中的行为差别很大(Ewsuk 和 Harrison，1990)。相反，在固态烧结中(SSS)，由于缺少液相毛细管作用和颗粒之间的润滑膜，颗粒重排对于致密化不是一个重要机理。Huppman 等(1979)采用热台扫描电镜对重排的直接观察表明，重排过程是非连续的，是单独颗粒或一小群颗粒的间断运动。通过假设摩擦系数和单尺寸球体，设计了二维计算机模拟，成功地描述了颗粒/液相的重排。

14.5.2 溶解-沉淀

当进一步的重排变为可忽略时，为了达到进一步致密化，其它致密化机理必须起作用。如表 14-2 所示，在重排阶段的末期，与重排相比，由于溶解-沉淀的致密化速率变为很显著。在晶粒接触处溶解度增加值 Δc_l 与法向力成正比，此力来自于使固相颗粒靠近的毛细管力(拉普拉斯力)，即式(14-6)所示。由于在颗粒接触点的溶解-沉淀，这一阶段的体积收缩主要来自于相邻颗粒间的中心至中心的距离。

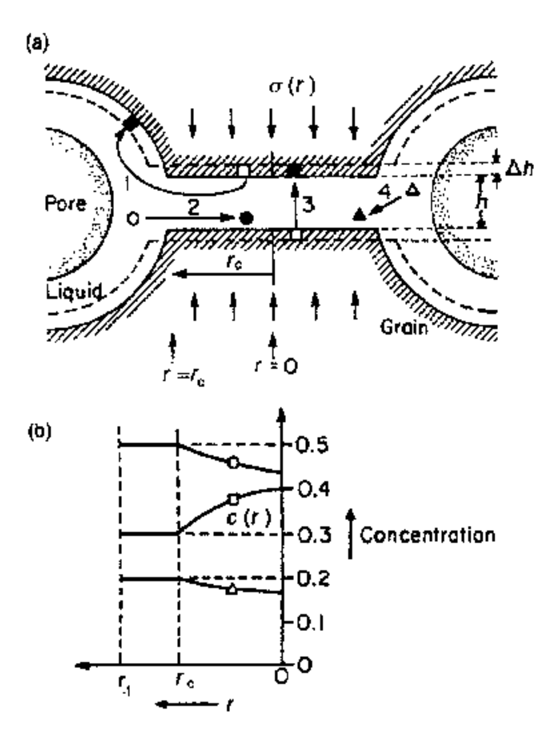


图 14-6 (a)LPS 烧结溶解-沉淀阶段的两晶粒接触示意图，示意出物质迁移的三个路径，1：溶质的外扩散(□)，2 和 4：溶解物组分(○和△)向晶粒接触区域流动，以及 3：在接触区域的溶解-再沉淀。(b)三个组分液相所对应浓度梯度作为 r 的函数，其中 r_c 是接触半径，h 是液相膜厚度(Kwon 和 Messing，1991)

对于多组分系统，如示意图 14-6，在受压颗粒接触区的高浓度溶解物，通过液相扩散，向晶粒非受压区迁移，然后在非受压(自由)固相表面再沉淀。这一物质迁移使接触点变平，坯体产生相应线收缩。由于同时减小了接触区域的有效应力，当接触区增大时，固相溶解速率降低。因此，当坯体密度增加时，致密化(体积收缩)速率减小。在溶解-沉淀的后期，相互连结的气孔结构断开，形成孤立(封闭)气孔(Budworth，1970)。

· p. 109 ·

对晶粒、液相和气孔结构采用合适的几何模型，可推导出致密化速率的参数关系。假设气孔处于十四面体(TKD)晶粒的边或角位置(Budworth，1970；Wray，1976)，由固-液-气系统的几何关系，可确定出驱动力。

对于溶解-沉淀，通常存在二种决率过程，当物质迁移由通过液相的扩散所限制时，致密化速率为(Kwon 和 Messing，1991)

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta\rho/\rho_0)}{\mathrm{d}t} = B(g)\,\frac{\delta D_b c_l \gamma_{lv} \Omega}{k_B T} r_s^{\,4} \qquad (14\text{-}8)$$

式中，$B(g)$是取决于 V_s，V_l，ρ 和表观二面角的几何常数，δ 是液面界面的厚度(典型值为 1—3nm)，D_b 溶质的晶界扩散常数，c_l 是溶质的溶解度。若物质迁移由界面反应控制，致密化速率为

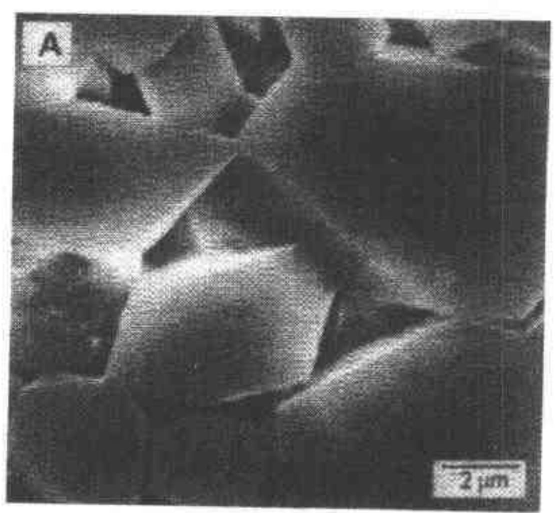
$$\frac{\mathrm{d}(\Delta\rho/\rho_0)}{\mathrm{d}t} = C(g)\,\frac{K c_l \gamma_{lv} \Omega}{k_B T} r_s^{-2} \qquad (14\text{-}9)$$

式中，$C(g)$是几何常数，K 为界面反应常数。同样，几何常数的大小 $C(g)$取决于相对密度、液相含量和接触几何形状。例如，在一定密度下，若液相含量(V_l)较高，那么 $C(g)$将较大。注意式(14-8)和(14-9)都表明，致密化强烈依赖于 r_s，对于扩散和界面反应分别为指

数 4 和 2。因此，对于某一系统，测定晶粒尺寸指数是一种确定致密化机理的简单方法。进一步的分析可以预测(Kwon 和 Messing，1991)，小颗粒更倾向于晶界反应控制，这与简单的几何分析一致，为了致密化，较大晶粒需要更长的扩散路程从晶粒接触点扩散到气孔处。在这一 LPS 烧结阶段，若晶粒生长很快，决速机理可能从界面反应变为扩散控制。

• p. 110 •

对于 LPS 烧结的溶解-沉淀阶段控制致密化的机理，几乎没有严格的研究分析，这主要是因为早期过于简化的模型以及对于理想模型很难进行严密的实验验证。Kwon 和 Messing(1989)分析了氧化铝-玻璃体系的溶解-沉淀动力学，此体系采用不同颗粒尺寸的气流分级粉末，采用等温 LPS 烧结致密化。通过确定基于上述模型的颗粒尺寸对致密化速率的依赖关系，以及确定过程的活化能，从而确定了控制机理。微观结构的观察是另一种确定溶解-沉淀出现的方法。为了检测溶解-沉淀过程中微观结构的变化，如图 14-7 所示，氧化铝 MAS 玻璃抛光断面被深腐蚀，使晶粒结构显露出来。如图 14-7A，在溶解-沉淀的初期，颗粒的接触相对较窄。而在溶解-沉淀的后期，如图 14-7B，颗粒接触显著变平，说明广泛的溶解-沉淀已起作用。



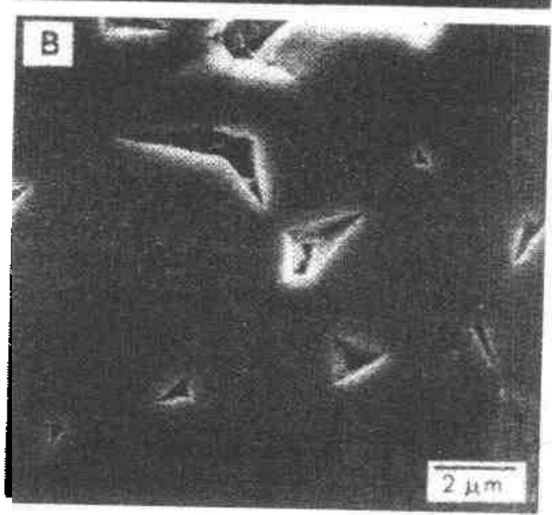


图 14-7　氧化铝 MAS 玻璃深度腐蚀试样的晶粒结构表示(A)初期溶解-沉淀(B)后期溶解-沉淀。注意随着致密化晶粒接触明显变平(Kwon 和 Messing，1990)

14.5.3　气孔排除

在烧结中期，相互连续的气孔通道收缩，形成封闭的气孔，取决于材料的不同，密度范围从 0.9 至 0.95。实际上，LPS 烧结比 SSS 烧结可以在较低的密度发生这种气孔封闭。气孔封闭后，LPS 烧结末期马上开始。封闭气孔通常包含来源于烧结气氛和液态蒸汽的气体物质。气孔封闭后，致密化的驱动力为

$$S_D = \left(\frac{2\gamma_{lv}}{\gamma_p}\right) - \sigma_p \qquad (14\text{-}10)$$

式中，σ_p 为气孔内部的气压，r_p 为气孔半径。若 r_p 和 σ_p 保持很小(即 $S_D>0$)，那么致密化将进行。当固相颗粒间的接触变平时，由溶解-沉淀决定的致密化速率将减小。但若由于晶粒生长和/或气孔粗化使 r_s 增大，以及由于内部反应而引起气体放出(例如金属氧化物还

原和残余碳的氧化)使 σ_p 增大，致密化驱动力可以是负值，某些情况下，引起反致密化。

• p. 111 •

在 LPS 烧结末期，几个过程可以同时发生，包括晶粒和气孔的生长和粗化，液相组分扩散进固相。固相、液相及气相间反应产物的形成。缺少这些同时发生过程的关键性实验和模型，影响了 LPS 烧结末期致密化的预测，如最终密度和微观结构。

压力辅助烧结技术，例如热压和热等静压(HIPing)，可用于降低烧结温度，达到更高的最终密度，从而得到更均匀的微观结构。压力辅助烧结经常用于制造高性能和高质量的部件。施加的应力(或压力)提高了 LPS 烧结所有三个阶段的致密化驱动力。在压力辅助 LPS 烧结的末期，施加应力时的驱动力由下式给出：

$$S_D = \left(\frac{2\gamma_{lv}}{r_p}\right) + \sigma_a - \sigma_p \tag{14-11}$$

式中，σ_a 是施加应力。使用热等静压(HIPing)时，σ_a 可高至 400MPa。因此做为施加应力的函数，溶解-沉淀的上界限可移至更高的密度。图 14-3 中等密度线 EF 可移到接近 SA($Q=1$)。一般做为气体压力和温度的函数，气孔中的气体可溶解在液相中。当气孔显著收缩时，气孔中的气体压力将增加。因此，对于采用压力辅助致密的密实体，在大气压下加热至高温时，根据不同的加热程度，会产生鼓泡和膨胀(Kwon 和 Messing，1989)。

14.6 晶　界

关于 LPS 体系晶界处液相薄层的结构，以及 LPS 过程和高温形变过程的液相层的抗荷载能力，存在许多未解决的争论。至今已提出了岛状结构(Raj 和 Chyung，1981)，半结晶界面(Marion 等，1987；Clarke，1987)以及流体挤压膜(Lange，1982；Kwon 和 Messing，1991)等模型。通过采用透射电镜(TEM)观察，已经报道在不同液相烧结陶瓷中，在晶界存在连续的液相层，典型厚度约为 2nm。

正如引言中(第 1 部分)所提及的，液相烧结的一个最重要的前提是在晶界，特别是在两晶粒交汇处存在液相。在一些低能量晶界，液相的浸润(或穿过)在能量上不是有利的，所以固-固晶界将保存。还有些其它情况，通过气化或通过扩散进晶界形成固溶体，液相膜可能会从晶界消失。正如高分辨率透射电镜(HRTEM)所观察到的那样，在含有硅酸盐晶界相的陶瓷中，液相膜的厚度为 1—3nm(10—30A)。随着采用各种透射电镜，观察技术的改善，在近期的文献中，在两晶粒交汇处液相膜的特性成为热点。例如最近 Cinibulk 等(1993)比较了采用 TEM 确定 Si_3N_4 中非晶态晶界膜的厚度的各种技术；漫射暗场像和散焦 Fresnel 条纹像与 HRTEM 的比较。

• p. 112 •

通过把雷诺理论(1886)应用于润滑作用，Lange(1982)提出，虽然液相膜厚度随时间减小，在两颗粒间一个有限厚度的液相膜总是存在的。Kwon 和 Messing(1991)进一步发展了流体挤压膜分析。对于扩散和界面反应控制的致密化，推导出了平衡厚度的关系式。两种情况下，平衡厚度与固相在液相中的溶解度成正比。进一步的分析表明，由于溶解度对温度的很强依赖性，液相膜厚度随着烧结后的冷却速率而变化。在固-液-固晶界处的局部再沉淀，是减小观察到的膜厚度的另一个因素。根据致密化的机理不同，由推导的关系

式，在氧化铝-玻璃系统中，硅酸盐晶界处的平衡液相膜厚度估算值为 1－2nm。

根据 TEM 对液相烧结氧化铝的观察结果，Marion 等(1987)提出，在 LPS 烧结时，保持液相薄层化学势梯度所需的应力分布，与晶界液相的原子结构有联系。Clarke(1987)进一步发展了在一些陶瓷系统中存在一个平衡液相膜厚度的理论。他分析了一垂直于晶界的力，用于解释平衡液相膜厚度，并把它模型化为范德华色散吸引力和由于 SiO_4 四面体畸变而产生的分离排斥力之间的平衡。Clarke(1989)进一步报道，对比于正常冷却时的～1nm，Si_3N_4 快速冷却的液相膜厚度比缓慢冷却的厚，典型值为 2－10nm(注意多数报道的膜厚度是由缓慢冷却试样测得的)。在高温下，膜的厚度也是与液相烧结材料的高温蠕变特性相关联的一个重要因素。晶界液相的分子结构可能是非随机性的。它的粘度和扩散系数可能与从同样液相大体积试样的性能有很大差别。对影响液相膜厚度及蠕变特性的进一步研究，最终将使设计并制造出为某一用途的优化材料成为可能。

在近期研究中，观察到通过改变陶瓷的化学成分，液相膜可以迁移。在含有少量氧化硅杂质的 8%Y_2O_3-ZrO_2 体系中，在 700—1400℃退火，产生 Y_2O_3 富集的立方 ZrO_2 晶粒，这种富集被含有硅酸盐晶界相的液相膜迁移(LFM)所协助(Chaim 等，1986)。得到的微观结构表明性能将产生很大改变。

14.7 晶粒生长和粗化

LPS 烧结的晶粒生长与 SSS 烧结有很大不同。若固相可被液相很好浸润，晶粒间的物质中迁移只通过液相发生。取决于系统的不同，液相可以促进，也可阻碍晶粒生长。在某些情况下，由于通过液相具有较高的物质迁移速率，LPS 烧结晶粒生长速率要比 SSS 烧结快得多。在另一些情况下，液相也能起晶粒生长抑制剂作用(Bennison 和 Harmer，1985；Kaysser 等，1987)。

一般在大量液相中，球形颗粒的晶粒生长由下式给出(Greenwood，1956；Lifshitz 和 Slyozov，1961；Wagner，1961)：

$$(r_s)^n - (r_s^0)^n = kt \tag{14-12}$$

式中，r_s 为在时间 t 时的晶粒平均半径，r_s^0 为在时间为 0 时的晶粒平均半径，k 为晶粒生长速率常数。半径(或晶料尺寸)指数 n 取决于晶粒生长机理；$n=3$ 和 $n=2$ 分别为扩散控制和界面反应控制。后面会说明这一关系式对高固相体积分数固相成立(Sarian 和 Weart，1972)。

当固相在液相中的溶解促进致密化时，不同形状和尺寸颗粒的不同溶解度，将导致通过 Ostwald 熟化的晶粒生长(Wagner，1961，Buist 等，1965)。从颗粒尖小角处溶解的溶质趋向于在较粗大颗粒再沉淀。因此，当细小颗粒消失时，粗大颗粒长大。当液相量是晶粒生长决定性变量时，液相中很小浓度的添加物会极大地影响晶粒生长的动力学和形貌。例如，在烧结氧化铝/玻璃时，当 CaO 作为烧结助剂同 SiO_2 一起加入到氧化铝时，与加入 MgO 相比，产生更快的晶粒生长及更多的小晶面(Kaysser 等，1987)。

近来对液相烧结陶瓷中各向异性晶粒的生长进行了深入的研究，例如氧化铝和氮化硅。晶粒生长的优化可产生增韧和阻力曲线特性(见本丛书第 6 卷第 12 章)。Nagaoka 等

(1992)确定了在 1900℃,烧结 2—24h 小时的氮化硅的二维和三维晶粒尺寸和长径比的分布。断裂韧性的改善归功于三维分布上细长晶粒群体积和数量的增加。断裂韧性的增加也可解释为在二维分布上特殊晶粒群在面积和数量上的增加。Lai 和 Tien(1993)测定了各向异性晶粒生长动力学。测定表面 β-Si_3N_4 晶粒的生长行为服从通用晶粒生长关系式[式(14-12)],对长度[001]和宽度[210]方向,指数分别为 3 和 5。这些在长度和宽度方向生长速率常数和指数的不同,是由于等温晶粒生长过程中 β-Si_3N_4 的各向异性。

14.8 相图的使用

• p. 114 •

由于温度高于低共熔点时液相量增加,从相平衡得到的资料对于理解 LPS 烧结和材料体系,是至关重要的。此外,液相的粘度与温度呈指数关系,并且在液相中的扩散比在固相中快得多。因此,随着温度的升高,由于液相量和扩散都增加(或粘度减小),LPS 烧结将快速进行(Johnson 和 Cutler,1970)。

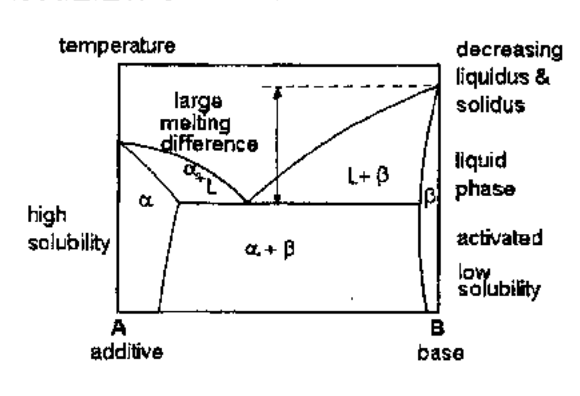


图 14-8 LPS 烧结的理想二元相图,示意出溶解度、扩散率和偏析等要素。LPS 发生在两相区域,温度略高于活化烧结温度(German 等,1988)

相图也是一种重要的预测适于 LPS 烧结体系的方法(German 等,1988)。采用计算机模拟建立起的相图可提供一种热力学和烧结行为之间的联系。虽然 LPS 不是一个平衡过程,对于混合组分的烧结行为,相图的确提供了一些有用的信息。显然,熔化温度影响着烧结温度的选择。图 14-8 表示一个 LPS 烧结的理想体系。如相图所示,所需的特性与扩散率、溶解度和偏析趋势等相关。此体系是基相 B(主要相)和添加物 A(辅助相)的二元组合。B 通过富 A 液相的迁移,要求基相材料在液相中的高溶解度。高溶解度促进 B 被液相的浸润。此外,添加剂在基相中应具有低溶解度。若 A 在 B 中的溶解度过大,致密化过程中,会发生固相的损耗和/或鼓胀。下降的液相线和固相线表明向颗粒间区域的影响偏析。通过选择原子(或离子)尺寸比 B 小的添加剂 A,也有助于偏析。液相与基相大的熔点区别,对于提高基相的扩散迁移是很重要的。所以,对 LPS 烧结,最佳的相图应具有低的低共熔点,不存在高熔点中间组分。应注意,除了更低的过程温度,这些特性对于活性烧结是同样的。对于 GPS 烧结,应选择组分远离低共熔点,这样液相的体积分数随温度升高缓慢增加。这样加热时,可减小伴随着的温度梯度,而产生的挠曲和液相的迁移。

• p. 115 •

图 14-9 为 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元相图(Osborn 和 Muan,1964),并表示出多种技术上重要的陶瓷。用于电子和耐磨部件的氧化铝基片是通过混合玻璃成分 G 和氧化铝制造的。此相图中的矿物,如高岭土和滑石,也可用作玻璃组分的原材料。若达到平衡态,升温时,玻璃中氧化铝含量将增加,在 1600℃,成分将从 G_1 变至 G_2。相图表明,在成分 G_2,刚玉

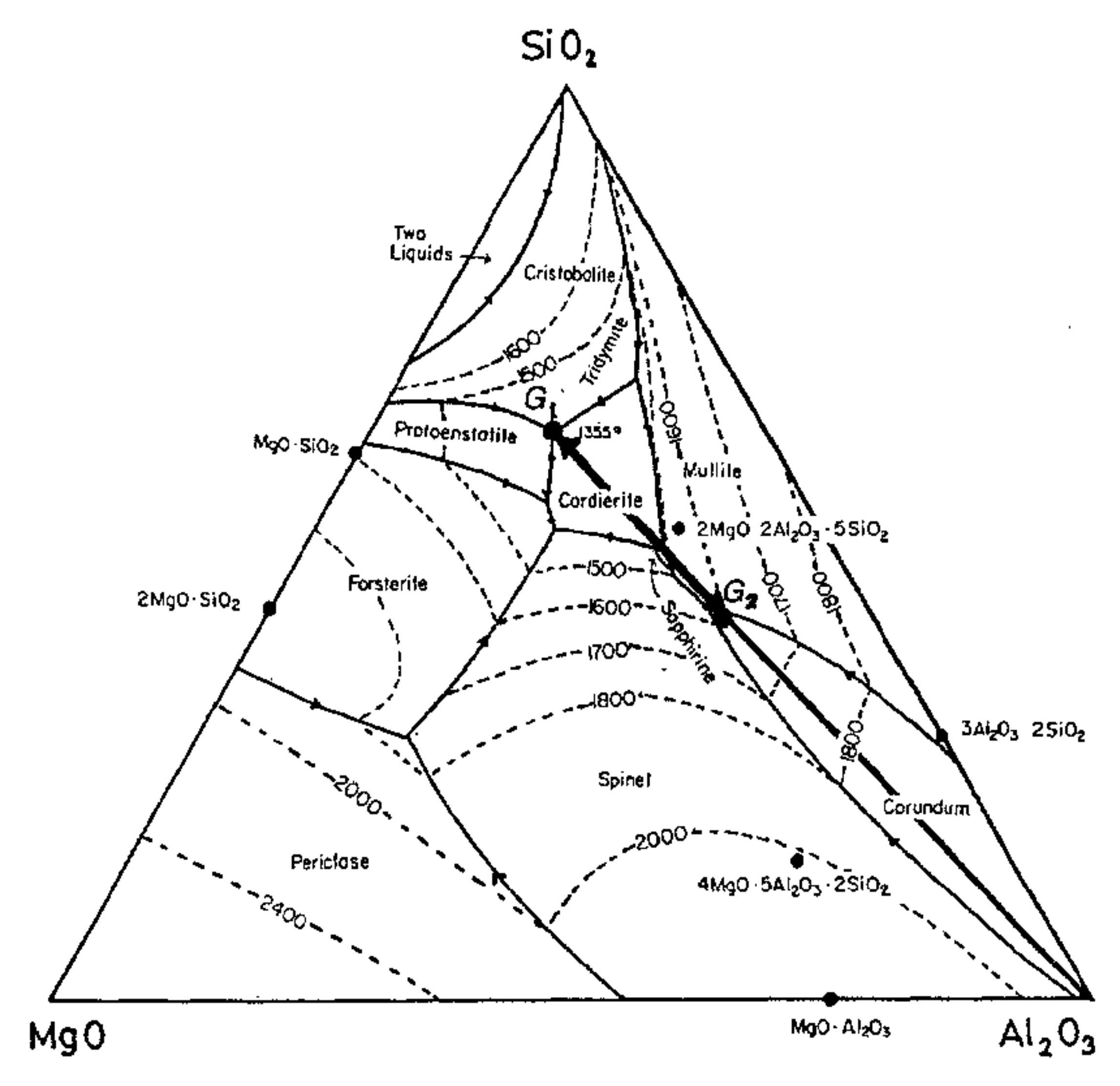


图 14-9 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系统三元相图。虚线表示摄氏温度等温线，此温度下液相出现

(α-Al_2O_3)是唯一与液相处于平衡的固相。利用相平衡和粘度数据，可以估计最佳烧结温度。从溶解度数据和液相的密度，也可估算最终结构中液相含量。

• p. 115 •

相图信息还可用于烧结后优化冷却或热处理过程，促进或阻止晶界相结晶。例如，通过控制冷却或适宜的后烧结热处理，在氧化铝-MAS 玻璃体系的晶界可以析出莫来石、尖晶石、蓝宝石和堇青石相(Zdaniewski 和 Kirchner，1986)。Powel-Dogan 和 Heuer(1990)报道了以相图资料为基础，采用 TEM，96%氧化铝不同热处理后的大量观察结果。还认识到，对于多数烧结和热处理实验的时间制度，几乎不能达到热力学平衡。对于氮化硅陶瓷，进行了许多努力通过后烧结热处理改善其力学性能(Clarke 等，1982；Bonnel 等，1987)。在具有粘滞硅酸盐晶界的氧化铝和氮化硅中，至今尚未观察到二晶粒晶界的完全结晶化。

• p. 116 •

14.9 反应液相烧结

烧结时许多陶瓷材料发生化学反应。这些材料由不同相或涂层颗粒或热处理过程中发生相变物相的粉末混合物组成。在反应体系中,一个主要的意义是致密化行为被"活化"。如表 14-3 所列出(Colse,1982),有多种类型的活化 LPS 烧结会发生。白瓷(如瓷器)的烧结是一个反应 LPS 烧结典型的例子。产生新玻璃相和晶相的原材料的反应和溶解,通常与致密化同时发生(Read,1988)。

表 14-3 反应液相烧结的类型

	反应	实例
(a)	A(s)+B(s)→A+液相	Al_2O_3+钙长石,Si_3N_4+MgO
(b)	A(s)+B(s)+C(s)→A+β+液相	SiC−Al_4C_3−Al_2O_3
(c)	A(s)+B(s)→A+液相	α-Si_3N_4 到 β-Si_3N_4
(d)	A(s)+B(liq)→A	汞齐(过渡液相)
(e)	A(s)+B(s)→A_xB_y+液相	$BaTiO_3$,PZT

已经认识到,在一些多相体系中,由于各种反应的化学驱动力可以比由界面能产生的驱动力大得多(Petzow 和 Kaysser,1980)。发生在许多具有液相的体系中的化学反应,使系统自由能的降低典型值为 100—1000J·mol^{-1}。在烧结直径为 10μm 的颗粒时,由于界面能的降低只有 1—10J·mol^{-1},因此化学反应对于激活和加速物质迁移过程,有着显著的效果。尽管由化学反应引起的自由能降低的量极大,但必须注意,只有表面自由能的降低才能产生致密化所需的驱动力。

由于 Si_3N_4 的高熔点和易分解性,LPS 烧结是唯一种使之致密化的实用方法。少量形成液相的添加剂,如 MgO,Y_2O_3,Al_2O_3+Y_2O_3,$BeSiN_2$ 及其它稀士氮化物做为助烧结果剂很有效。烧结过程中,在~1800℃,促进 α 至 β-Si_3N_4 相变的硅酸盐液相,可以提供快速物质迁移路径(Bowen 等,1976)。为了达到完全致密化,必须优化温度-时间制度,使组分的尺寸允许气孔中的气体迁移(Greskovich,1981)。在高温下,也会发生烧结气氛与坯体间的复杂化学反应,这是 LPS 烧结不完全致密化的部分原因。经过 25 年的深入努力,研究人员还未能发展一种对氮化硅足够完美的工艺,这主是由于复杂的反应烧结伴随一些尚未充分认识的相关现象。

· p.117 ·

Sigle 和 Kleeke(1993)证明,采用钇铝石榴石(YAG)烧结 α-SiC 时,会出现核/圈环结构。采用 EDS/透射电镜化学分析表明,圈环含有过量的钇、铝和氧,而在核中,这些元素缺少。发现核/圈环界面是紧密相连的,核和圈环由同种多形体组成。这些结果表明在液相晶界的非平衡相,析出在形成核的不溶解、非平衡的颗粒上。同时提出,通过溶解-沉淀,Ostwald 熟化控制着这一系统的烧结机理。

14.10 过渡液相烧结

一些特殊的体系采用过渡液相来提高致密化动力学。可能通过蒸发或与固相形成固

溶体或结晶反应产物来去除过渡相。例如，MgO 试样加入少量 LiF 进行热压(Hart 等，1970)，并在 1300℃退火 3h，可接近 MgO 的理论密度，晶格常数与 MgO 相同，变为无色透明的。当过渡液相从中心向表面蒸发时，这种透明化的发展从试样中心开始，因此，若直接固相烧结困难，过渡 LPS 烧结是制备完全致密、多晶陶瓷的另一条途径。

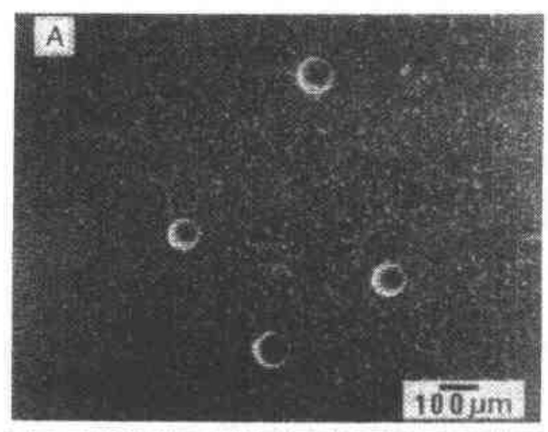
由于氧化铝和氧碳化铝反应产生的过渡液相，在高于约 1850℃时，碳化硅陶瓷可快速致密化。所得致的陶瓷细晶，致密，在室温表现出高强度(Huang 等，1986)。由于在两晶粒交汇处无晶界液相，过渡液相烧结 α-SiC 的高温蠕变与固相烧结 α-SiC 表现出相似的特性(Jon 等，1991)。注意此种情况下，晶界液相不是硅酸盐玻璃。

14.11 实际粉末坯体

对于具体不同颗粒形状、尺寸和相分布的实际粉末坯体，除了理想过程，还会发生一些复杂的过程。通过二维和三维分析，Shaw(1986，1993)报道，在实际粉末坯体中，液相可以迅速重新分布至低能量状态。分析表明，在真实系统中，液相的分布不是均匀的。当收缩发生时，气孔将按从小到大的尺寸顺序填充。还预测，当气孔尺寸分布很宽时，由于气孔尺寸从小突变至大，毛细管力会显著下降。实际生产中，短的烧结周期应优先考虑，如烧结周期为几小时而不是几天，因此 LPS 的多数情况下，得不到热力学平衡。若在烧结过程中，液相变为不浸润或凝聚，会产生不均匀微观结构。

· p. 118 ·

烧结气氛会影响末期致密化过程。若气体物质陷入封闭气孔中，气体从气孔到粉末体表面的扩散以及气孔尺寸和分布，会控制致密化。已经证明，由于增加了陷入气体从气孔的迁移驱动力，改变末期的烧结气氛是有效的(Kim 等，1987；Kang 等 1989；Burneburg1991)。烧结气氛不但能改变控制气氛的扩散率，还可促进或抑制某些气体产生反应。若气体产生反应在烧结后期起作用，经常会观察到烧结体的起泡和鼓胀(Kwon 和 Messing，1989)。液相晶界相对于气体具有高溶解度，还为气体迁移提供了高速扩散路径。据报道，在无包封热等静压时，由于气体扩散和/或内部气体形成反应，5%玻璃-氧化铝烧结体会反致密化(Kwon，1986)。



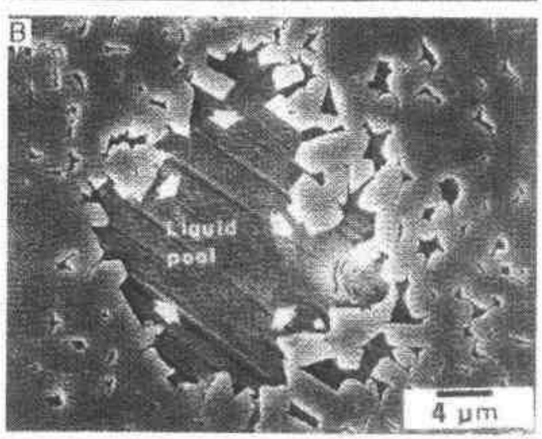


图 14-10 (A)有机夹杂物的烧除会形成大气孔 (B)液相可能流入大气孔、形成液相坑(Kwon，1986)

某些情况下，液相进入到多晶颗粒的团聚体中会限制致密化(Petzow 和 Kaysser，1980)。由于非均匀液相再分布和液相填入气

孔过程，在烧结后的结构中，会出现液相坑(Kwon 和 Yoon，1980；Kwon 和 Messing，1987)。正如在不同材料体系中观察到的颗粒-液相混合物流动，在具有松散压制结构的富液相区，会出现额外的重排(Kim 等，1987；Kang 等，1989)。图 14-10 表明 LPS 烧结时，产生的典型微观结构不均匀性。如图 14-10(A)所示，大的气孔产生于有机夹杂物的烧除或形成液相颗粒的熔化，这些是影响结构可靠性的主要缺陷。如图 14-10(B)，由于过分烧结或压力辅助致密化过程，粗大气孔会被液相或颗粒-液相混合物填充(Kwon 和 Messing，1984；Kang 和 Yoon，1989)。

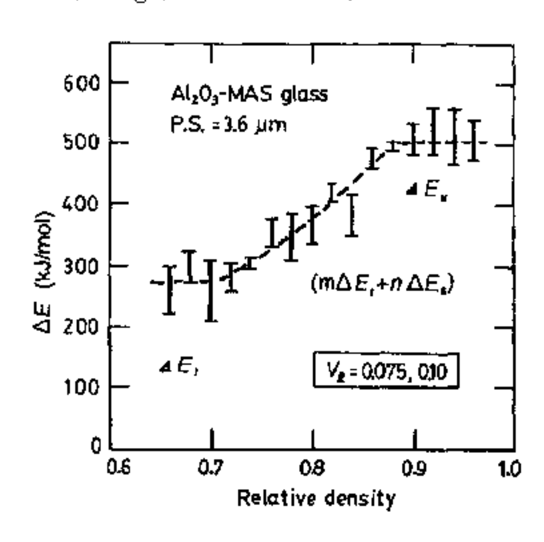


图 14-11 对于 $V_1=7.7\%$ 和 10%试样，表现活化能与相对密度的关系，其中 ΔE 为表现活化能，ΔE_r 和 ΔE_s 分别为重排和溶解-沉淀活化能，m 和 n 为分数($m+n=1$)

在氧化铝-玻璃体系中，通过测量致密化活化能与密度的关系，可以确定重排和溶解-沉淀致密化机理的重叠程度(Kwon 和 Messing，1990)。图 14-11 表示测得的表观活化能与密度的函数关系。两个平台区域分别对应于重排和溶解-沉淀致密化机理。两个平台区域分别对应于重排和溶解-沉淀活化能。由于偏离理想粉末坯体，可以看到在这一系统中，两个平台区域间存在很宽的控制机理重叠区。尽管采用了气流分级的窄颗粒尺寸分布粉末，以减小与理想模型的偏差，结果表明，在 LPS 烧结的大部分密度区域，两种机理同时发生。

做为生产工艺，LPS 烧结的一些缺点为，采用 LPS 致密化的陶瓷易于形状变形和易于与垫板粘结。因此，对于 LPS 烧结，应格外小心地设计最佳成分和敏感的烧结周期。例如，液相的粘度应该足够高，以阻止烧结时的塌陷。此外，由于液相的存在，液相气相和气氛之间的反应很活跃，经常使表面层的成分和性能与基体有显著的差别。

14.12 未来展望

与已建立起完善工艺技术的金属合金不同，正在发展的陶瓷工艺是为长远的将来使用的。作为一种重要的陶瓷工艺技术，对于先进陶瓷的更广泛应用，目前对 LPS 的理解还不充分。未来注目的领域有：(1)在原子尺度，对液相晶界的基本理解；(2)建立起关键的工艺因素来控制所要求的微观结构和优化性能；(3)为了制造高可靠性的陶瓷部件，对 LPS 烧结末期的更深入理解。人们相信对将来的工程应用，LPS 烧结是开发各种陶瓷材料的一种重要方法，其可以开发出与金属合金类似的可控制的微观结构和各种性能。作为将来的制造技术，LPS 原理还可应用于液相提高超塑性成形(Wang 和 Raj，1984；Wu 和 Chen，1992)。

14.13 参考文献

Bennison, S. J., Harmer, M. P. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, c22–24.

Bonnel, D. A., Tien, T.-Y., Ruhle, M. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 460–465.

Bowen, L. J., Weston, T. J., Carruthers, T. G., Brook, R. J. (1976), *Ceram. Int. 2*, 173–176.

Budworth, D. W. (1970), *Trans. Brit. Ceram. Soc. 69*, 29–31.

Buist, D. S., Jackson, B., Stephenson, I. M., Ford, W. F., White, J. (1965), *Trans. Br. Ceram. Soc. 64*, 173–209.

Burneburg, P. L. (1991), U. S. Patent 5 053 370.

Cahn, J. W., Heady, R. B. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 7*, 406–409.

Chaim, R. Heuer, A. H., Brandon, D. G. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 243–248.

Cinibulk, M. K., Kleebe, H.-J., Rühle, M. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 426–432.

Clarke, D. R. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 15–22.

Clarke, D. R. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1604–1608.

Clarke, D. R., Lange, F. F., Schnittgrund, G. D. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, c51–52.

Coble, R. L. (1982), in: *Sintering – Theory and Practice:* Kolar, D. (Ed.). New York: Elsevier Scientific, pp. 145–151.

Eremenko, V. N., Naidich, Y. V., Lavrinko, I. A. (1970), *Liquid Phase Sintering*. New York: Consultant Bureau.

Ewsuk, K. G., Harrison, L. W. (1990), in: *Sintering of Advanced Ceramics:* Handwerker, C. A., Blendell, J. E., Kaysser, W. A. (Eds.), Westerville, OH: The American Ceramic Society, pp.436–451.

German, R. M. (1985), *Liquid Phase Sintering*. New York: Plenum.

German, R. M. Farooq, S., Kipphut, C. M. (1988), *Mater. Sci. Eng. A 105/106*, 215–224.

Greenwood, G. W. (1956), *Acta Metall. 4*, 243–248.

Greskovich, C (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 725–730.

Hart, P. E., Atkin, R. B., Pask, J. A. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 83–86.

Heady, R. B., Cahn, J. W. (1970), *Metall. Trans. 1*, 185–189.

Hiemenz, P. C. (1977), *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, New York, Marcel Dekker, pp. 235–238.

Huang, J.-L., Hurford, A. C., Cutler, R. A., Virkar, A. V. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 1448–1456.

Huppmann, W. J., Riegger, H., Kaysser, W. A. Smolej, V., Pejovnik, S. (1979), *Z. Metallkd. 70*, 703–713.

Johnson, D. L., Cutler, I. B. (1970), in: *Phase Diagrams: Materials Science and Technology:* Alper, A. M. (Ed.). New York: Academic, pp. 265–291.

Jou, Z. C., Virkar, A. V., Cutler, R. A. (1991), *J. Mater. Sci. 6*, 1945–1949.

Kang, S.-J., Yoon, K.-J. (1989), *J. Eur. Ceram. Soc. 5*, 135–139.

Kang, S.-J., Greil, P., Mitomo, M., Moon, J. H. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1166–1169.

Kaysser, W. A., Sprissler, M., Handwerker, C. A., Blendell, J. E. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 339–343.

Kim, J.-J., Kim, B.-K., Song, B.-M., Kim, D. Y., Yoon, D. N. (1987). *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 734–737.

Kingery, W. D. (1950), *J. Appl. Phys. 30*, 301–306.

Kingery, W. D., Narasimhan, M. D. (1950), *J. Appl. Phys. 30*, 307–310.

Kwon, O.-H.(1986), Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA.

Kwon, O.-H., Messing, G. L. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, c43–45.

Kwon, O.-H., Messing, G. L. (1987), in: *Sintering '85:* Kuczynski, G. C., Uskokovic, D. P., Palmer III, H., Ristic, M. M. (Eds.). New York: Plenum, pp. 203–218.

Kwon, O.-H., Messing, G. L. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1011-1015.

Kwon, O.-H., Messing, G. L. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 275–281.

Kwon, O.-H., Messing, G. L. (1991), *Acta Metall. 39*, 2059–2068.

Kwon, O.-J., Yoon, D. N. (1980), in: *Sintering Processes:* Kuczynski, G. C. (Ed.). New York: Plenum, pp. 165–171.

Lai, K.-R., Tien, T.-Y. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 91–96.

Lange, F. F. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, c-23.

Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V. (1961), *Phys. Chem. Solids 19*, 35–50.

Marion, J. E., Hsueh, C. H., Evans, A. G. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 708–711.

Nagaoka, T, Watari, K., Yasuoka, M., Hirao, K., Kanzaki, S. (1992), *J. Ceram. Soc. Jpn. 100*, 1256–1260.

Osborn, E. F., Muan, A. (1964), in: *Phase Diagrams for Ceramists:* Levin, E. M., Robins, C. R., Mc-Murdie, H. F. (Eds.). Westerville, OH: The American Ceramic Society, p. 246.

Petzow, G., Kaysser, W. A. (1980), in: *Science of Ceramics, Vol. 10*. Deut. Keram. Gesellschaft, pp. 269–278.

Powell-Dogan, C. A., Heuer, A. H. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3670, 3677, and 3684.

Price, G. H. S., Smithelles, C. J., Williams, S. V. (1938), *J. Inst. Met. 62*, 239–264.

Raj, R., Chyung, C. K. (1981), *Acta Metall. 29*, 159–166.

Reed, J. S. (1988), *Principles of Ceramic Processing*. New York: Wiley, p. 464.

Reynolds, O. (1886), *Trans. R. Soc. London 177*, 190–234.

Riebling, E. F. (1964), *Can. J. Chem. 42*, 2811–2821.

Sarian, S., Weart, H. W. (1966), *J. Appl. Phys. 37*,

1675–1681.
Shaw, T. M. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 27–34.
Shaw, T. M. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 664–670.
Sigl, L. S., Kleebe, H.-J. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 773–776.
Towers, H. (1954), *Trans. Brit. Ceram. Soc. 53*, 180–202.
Wagner, C. (1961), *Z. Elektrochem. 65*, 581–591.
Wang, J.-G., Raj, R. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 399–409.
Wray, P. J. (1976), *Acta Metall. 24*, 125–136.
Wu, X., Chen, I.-W. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2733–2741.
Zdaniewski, W. A., Kirchner, H. P. (1986), *Adv. Ceram. Mater. 1*, 99–103.

一般阅读资料

Eremenko, V. N., Naidich, Yu. V., Lavrinko, I. A. (1970), *Liquid Phase Sintering*. New York: Consultants Bureau.
German, R. M. (1985), *Liquid Phase Sintering*. New York: Plenum Press.
Finney, J. L. (1970), *Proc. R. Soc. London A 319*, 479–507.
Froschauer, L., Fularath, R. M. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 142–149.
Hildebrand, J. H., Scott, R. L. (1950), *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed. New York: Reinhold, pp. 270–299.
Huppmann, W. J., Riegger, H. (1975), *Acta Metall. 23*, 965–971.
Kingery, W. D., Niki, E., Narasimhan, M. D. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 44*, 29–35.
Prill, A. L., Hayden, H. W., Brophy, J. H. (1965), *Trans. Metall. Soc. AIME 233*, 960–964.
Rhines, F. N. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, pp. 321–347.
Stephenson, I. M., White, J. (1967), *Trans. Br. Ceram. Soc. 66*, 443–483.
Warren, R., Waldron, M. B. (1972), *Powder Metall. 15*, 166–201.
Whalen, T. J., Humenik, Jr., M. (1967), in: *Sintering and Related Phenomena*: Kuczynski, G. C., Hooton, N. A., Gibbon, C. F. (Eds.). New York: Gordon and Breach, pp. 715–746.

15 玻璃化

Francis Cambier
Centre de Recherches de l' Industrie Belge de la Céramique, Mons, Belgium
Anne Leriche
Laboratoire des Materiaux/Avancés Céramiques, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Maubeuge, France
(赵 喆 译 关振铎 黄 勇 校)

目 录

符号与缩语表

a 圆柱筒半径

$a_1, a_2, \cdots a_i$ 接触区面积

A 见式(15-4)

B 见式(15-5)

c $r\sin\beta$

d_m 测得直径

e 见式(15-23)

E_f 粘滞流动的能量消耗速率

E_m 摩尔能隙

E_s 表面积减少所提供的能量

F_3 横截面积

h 圆柱体高度

H_m 偏摩尔自由焓

i 见式(15-26)

j $r\cos\beta$

k, k' 常数

K 见式(15-37)

l, l_0 单胞的边长,单胞的起始边长

L, L_0 样品长度,样品的起始长度

m 确定烧结机理的常数

m_i 第 i 相的摩尔百分比

M_s 结构单元的摩尔质量

n 配位数

n_p 气孔数量

N_h 孔洞数量

p 压强

p_{ij} 压力张量单元

P_0, P, P_d 开始时刻、t 时刻、t_d 时刻的气孔率

p_j 跃迁概率

p_v 空位概率

q $e+x_s$;恒定的$[(1/V_{p0})\mathrm{d}V_{p0}/\mathrm{d}t]$

r 颈部半径

R 气体常数

r, R t 时刻的球体或圆柱体半径

r_0, R_0 球体或圆柱体的起始半径

s 应变

S 表面积

S_0 计算表面

S_1 球冠表面积

S_3 颈部半表面积

S_m 偏摩尔熵

S_T 总表面积

t, t_0 热处理时间,起始时间

t_d 玻璃化的起始时间

T 温度

V t 时刻的容积

$\Delta V/V_0$ 体积收缩

V_1 球形颗粒的体积变化

V_2 颈部半体积

V_3 颈部凸起部分的半体积

V_0, V_d 起始及 t_d 时刻的表观体积

V_{p0}, V_p 起始气孔体积,气孔体积

V_{pt} t 时刻的气孔体积

V_s 固相体积

V_u 结构单元的摩尔体积

x 颈部半径

x_1 a/l

x_F Frenkel 模型中接触区半径

x_S 凸起部分重心半径

x_y 无颈部时两球体接触部位的半径

y 压实体线收缩的一半

z $\gamma\cos\beta$

α 常数

β γ 的补角

γ 对称轴与过颈部顶点的直线的夹角

Γ, Γ_i 表面能或表面张力,氧化物 i 的表面能或表面张力

η, η_0 粘度,起始粘度

θ 角度,见图 15-10

λ 常数

ξ 确定烧结机理的常量

ρ 真实密度

ρ' 相对密度

ρ_0, ρ_t 起始及 t 时刻的体积密度

ρ_s 理论密度

• p. 126 •

15.1 引言和定义

用于制备陶瓷材料的最一般工艺包括将一定的粉体成型得到所需形状以及而后在低于主成分熔点的温度下对成型体进行热处理两个过程。热处理的结果是成型体的致密化，并导致气孔减少，坯体收缩以及抗机械破坏能力的改善。

在热处理过程中，坯体内会发生一系列的物理变化和化学反应。这些现象往往会造成液相的生成，而这些液相在实现致密化的过程中起主要作用。液相的体积足以填充坯体中的所有气孔，气孔的完全消除正是由于表面张力的作用所造成液相流动进入气孔而实现的，这样可得到致密、无气孔、坚实的制品。

尽管过去玻璃化严格适用于玻璃制造中，目前玻璃化这一名词已应用于所有在高温下液相流体足以造成完全致密化的致密过程。通常也将这一现象称为"粘性流动烧结"。

15.2 概　　述

15.2.1 陶瓷材料玻璃化

玻璃化是大多数传统陶瓷和烧结玻璃的主要致密化机理。另外玻璃化在一些加热过程产生大量过渡液相的技术产品中起着一定的作用。例如，在用锆英石($ZrSiO_4$)做为原料的反应烧结过程中就会发生玻璃化现象。在高温下(>1500℃，由杂质含量决定)，锆英石分解产生的无定形 SiO_2 可与其它氧化物反应从而形成粘性液相硅酸盐。

烧结玻璃是通过玻璃化过程制得的。实际上，在玻璃转化温度以上玻璃都具有一定的粘度，从而能发生粘滞流动。在这一类材料中，玻璃化的作用一般并不能达到所希望的气孔率极限，因此总会有一定的气孔保留下来。最典型的例子是碱石灰玻璃、硼硅酸盐玻璃、含氟玻璃和生物玻璃。一些玻璃陶瓷也属于这一类型：在致密化过程中，材料中同时发生粘滞流动和反玻璃化两大过程。

可发生玻璃化的材料中传统陶瓷是主要部分。包括陶器，釉砖，卫生瓷，日用和工业搪瓷，堇青石瓷和一些传统耐火材料。主要的组成系统包括有 SiO_2-Al_2O_3-XO 系，XO 代表了 Na_2O，K_2O，MgO，CaO，Fe_2O_3 和 TiO_2 中的一种或多种氧化物的混合物。其中 SiO_2 的量相对大一些，这些二氧化硅一般以自由态(例如沙子中所带有的石英)和粘土中的结合态存在。不同氧化物(XO)的出现则是由于原料中的杂质和做为助熔剂的有意掺杂。典型的助熔剂为钠长石(钠长石和霞石)或钾长石(正长石)。

• p. 127 •

15.2.2 传统陶瓷中的玻璃化现象

由于传统陶瓷中组分的本性，在热处理过程中会发生一系列通常为连续的但有时也同步的现象(示意图见图 15-1)。

1) 不管材料体中是否存在其它组分，组成矿物会发生变化，这些变化包括相转变(例

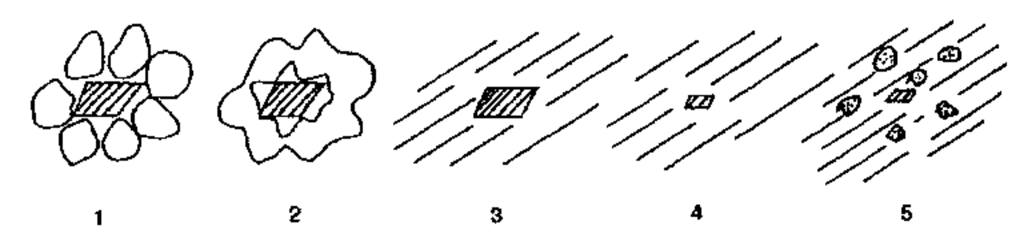


图 15-1 传统陶瓷中玻璃化现象的示意图：(1)石英(阴影部分)和粘土颗粒；(2)脱水作用及粘土结构的破坏；(3)粘土成分的无定形相；(4)部分石英溶解为无定形相；(5)冷却过程中的结晶化(打点部分)

如石英的α,β相间转变，粘土的脱水作用或粘土结构的破坏)。

2) 当炉温超过下列几种温度时会有液相生成：(a)某一特定组分的熔点温度(例如长石)，(b)对应晶粒接触点处的混合物的低共熔温度，或(c)某种事先存在的无定形相的玻璃转变温度。

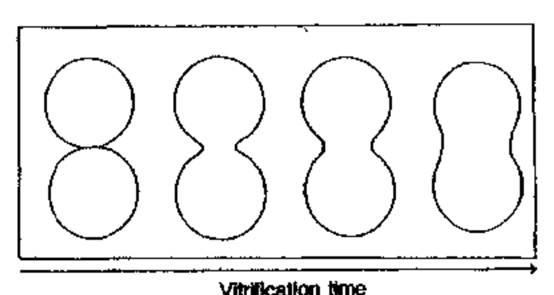


图 15-2 作为玻璃化时间函数的两相邻无定形颗粒的粘滞流动

3) 在足够高的温度下，无定形相的粘度会降低，这就允许无定形颗粒发生流动。如图 15-2 中的过程所示，先是造成相邻颗粒间颈部的形成，而后接触面增大，如此便降低了气孔率和压实体中的气相表面积。

4) 在足够高的温度下，作为时间的函数，固体颗粒可以与无定形相反应并部分溶解其中从而改变了其成分以及它的流体特性，有时可以导致新相的结晶化。

5) 最后是在冷却过程中可以发生进一步的结晶化。

15.3 粘度和表面张力在玻璃化过程中的作用

玻璃化的推动力是多孔体的表面积减少所造成的能量降低。过去曾做过多种尝试，根据能量平衡和形变来描述这种现象。这些模型(详见 15.4 节)主要考虑了三方面的变量因素，即几何因素：颗粒尺寸；动力学因素：粘度；热力学因素：表面张力。

• p. 128 •

15.3.1 表面张力

表面张力是指使液体面扩展单位长度所需的力；它的大小等于形成一个新的单位表面积所要做的功，也就是表面能。在高温下测定表面张力的大小是较为困难的。各种测试方法都是基于测定一个金属丝、环、片从液体表面拖开所用的拉伸力的大小。

另外一种方法是由化学组成出发来近似计算一个无定形相的表面张力。如果一种玻璃中组份间的亲和力强则表面张力大。例如纯 SiO_2 玻璃是由强结合的 Si-O 四面体(SiO_4)组成，其表面张力较大。当 SiO_2 玻璃中的 Na_2O 加入量增大时，其表面张力几乎保持恒定，而 K_2O 则会导致表面张力的急剧下降，Li_2O 则会使表面张力增大。这种现象可能与 K^+ 的强极化作用使结构单元间结合力减弱有关，而 Li^+ 则由于极化作用较弱而产生相

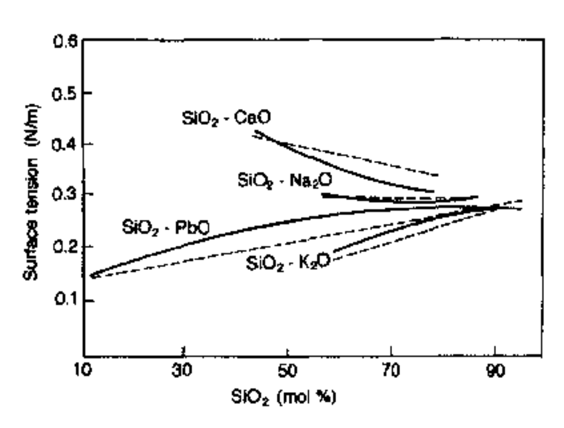


图 15-3　XO-SiO_2 二元混合物的表面张力：实线为实验结果，虚线为计算值（由 Kingery 提供，1960）

反的作用效果。

Tillotson 和 Oppen（Jounenne，1990）给出了表面张力与化学组成间的线性函数关系

$$\Gamma = \sum_i \left(\frac{\Gamma_i m_i}{100} \right) \qquad (15\text{-}1)$$

式中，Γ_i 为对应于每种氧化物 i 的张力系数，m_i 为该氧化物的摩尔百分数。表 15-1 给出了一些在传统陶瓷中出现的氧化物的张力系数值，而图 15-3 则为一些二元系 SiO_2-XO 玻璃的计算值与实验数据的对比。

由同一张表，可以近似地通过每降低或升高 100℃分别减去或加上 0.004N/m 的方法来得到表面张力与温度变化的关系。在图 15-4 中，对 SiO_2 玻璃而言，可达到较好的对应关系。

15.3.2　粘度

如表 15-1 和图 15-3、图 15-4 所示，对于硅酸盐陶瓷而言，其表面张力对组成和温度的依赖性都较弱。相反，它们的粘度对这些参数都十分敏感。多数测定粘度的实验设备都由中间放有流体的同轴圆筒组成(Coulette 装置)。通过简单地计算所用转矩，转速和圆柱筒的尺寸就可以算出粘度。然而在高温条件下粘度的精确测定是较为困难的，费时而且费用昂贵，因此就产生了几种测定粘度的经验方法。这些方法中包括有限组分范围的线性加入法（Bottinga，1972）和由 Urbain 等（1981）提出的基于普通物理背景知识的更为精确的测定方法。Urbain 方法的主要特点是用一些结构组元即多离子体来描述高温液相，它的尺寸是由玻璃形成体离子（Si^{4+}，Ge^{4+}，P^{5+}等），玻璃变性体离子（Na^+，K^+，Ca^{2+}等），以及那些既是玻璃形成体离子又是玻璃变性体离子的两性离子（Al^{3+}，Fe^{3+}）的相对比例来决定的，两性离子的作用又是由玻璃形成体和玻璃变性体的相对比例来决定的。

· p.129 ·

表 15-1　一些氧化物在 1300℃时的张力系数

氧化物	Γ_i(N/m)
K_2O	0.01
PbO	0.12
TiO_2	0.25
SiO_2	0.29
Na_2O	0.295
Li_2O	0.45
CaO	0.51
MgO	0.52
Al_2O_3	0.58

图 15-4　SiO_2 表面张力与温度的关系：实心圈为实验结果，线为理论计算结果（由 Kingery 提供，1960）

由于粘滞流动包括液相中结构组元的相对运动，所以有两个条件要同时满足：能量条件（有足够的能量以跃迁到自由位置，P_j）和几何条件（自由体积，例如存在有接受结构组元的空位，P_v）。因此粘度(η)可表达如下：

$$\eta \propto \frac{1}{P_j P_v} \tag{15-2}$$

利用 Weymann(1962)的统计方法可推出粘度(η)-温度(T)关系式

$$\eta = ATe^{(1000B/T)} \tag{15-3}$$

其中 A 和 B 有各自的物理意义

$$A = R\sqrt{2\frac{M_u}{E_m}}\sqrt[3]{\frac{1}{N_h V_u^2}}e^{(-S_m/R)} \tag{15-4}$$

和

$$1000B = \frac{E_m + H_m}{R} \tag{15-5}$$

式中，R 为气体常数，M_u 和 V_u 分别为结构单元的摩尔质量和体积，E_m 是释放出结构单元的能量范围，H_m 和 S_m 分别为与空穴形式有关的偏摩尔化学焓和熵，N_h 为空穴的数量。

A 与 B 的的关系式可以写成

$$-\ln A = kB + k' \tag{15-6}$$

k 与 k' 代表所考虑液相的类别，并被定义为具有相同键型的结构组元。图 15-5 给出了液态硅酸盐的线性关系图，$k=0.253$，$k'=12.263$。

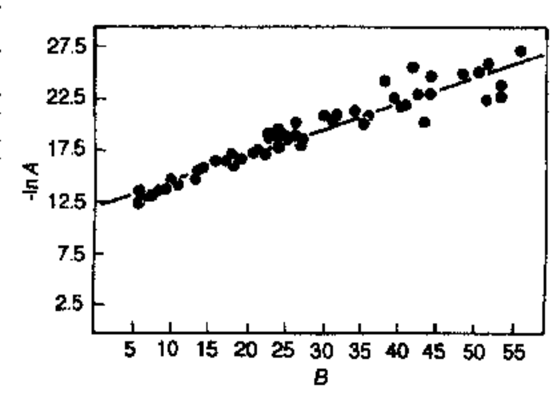


图 15-5　57 种硅酸盐液相的 ln$A$-B 关系图

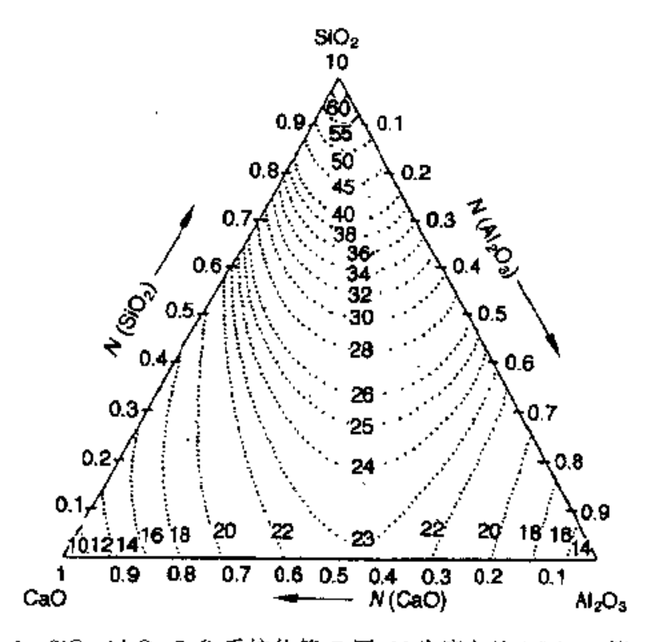


图 15-6　SiO_2-Al_2O_3-CaO 系统的等 B 图，N 为摩尔比(Urbain 等，1981)

· p. 130 ·

如果 A 或 B 值已知，则由式(15-6)可完全计算出硅酸盐液体组分的粘度-温度关系。

由于可得到更为精确的 B 值，Urbain 等人(1981)和 Deletter 等(1984)提出了等 B 图。图 15-6 给出的 CaO-SiO_2-Al_2O_3 三元系统的等 B 图是一个典型的例子。对于更加复杂的组成可以通过计算机的计算来得到近似值。

15.3.3 玻璃化途径

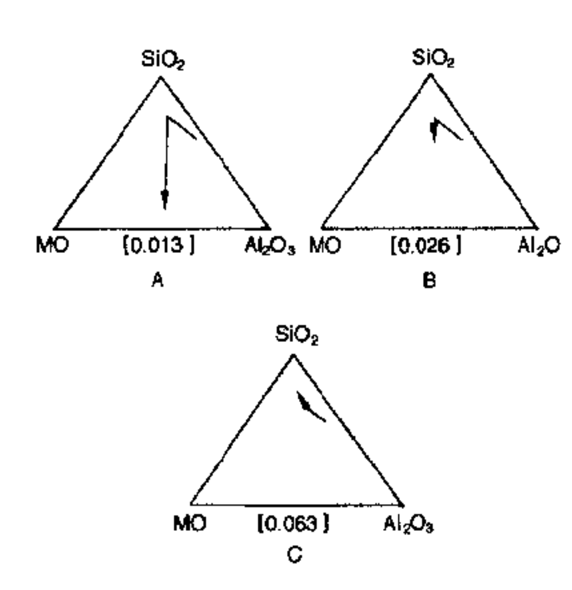


图 15-7 不同 Na([])含量的高岭石在 1150℃ 的玻璃化途径。(Cambier 等，1984)

玻璃化行为的一个很好的例子是高岭石的玻璃化，这种矿物主要由高岭土，石英砂和一些杂质(K_2O，Na_2O)。在加热过程中，高岭石在低于 700℃ 的温度范围内逐步发生脱水，这样会形成 SiO_2/Al_2O_3 组成比为 2/1 的高岭石无定形相。在 1000℃ 以上，莫来石($SiO_2/Al_2O_3=2/3$)是第一结晶相，这种相的形成增加了无定形相中 SiO_2 的含量。通过观测还发现助熔氧化物(一般为 Na_2O 和 K_2O)含量低的部分会发生方石英的二次结晶，这样会显著降低无定形相中的 SiO_2 含量；另外在助熔剂含量足够高的部分则不会发生二次结晶。这一现象就使 SiO_2-Al_2O_3-XO(XO 为助熔氧化物)三元系统中存在不同的玻璃化途径。

图 15-7 中的 A 至 C 给出了随 Na_2O 含量提高玻璃化途径的典型变化。

由于不同玻璃化途径的存在，甚至对于同一材料其粘度随时间的变化都可能有显著差异，如图 15-8 所示。应该指出的是在三种例子中无定形相的总体积也会有很大的差异。

· p. 131 ·

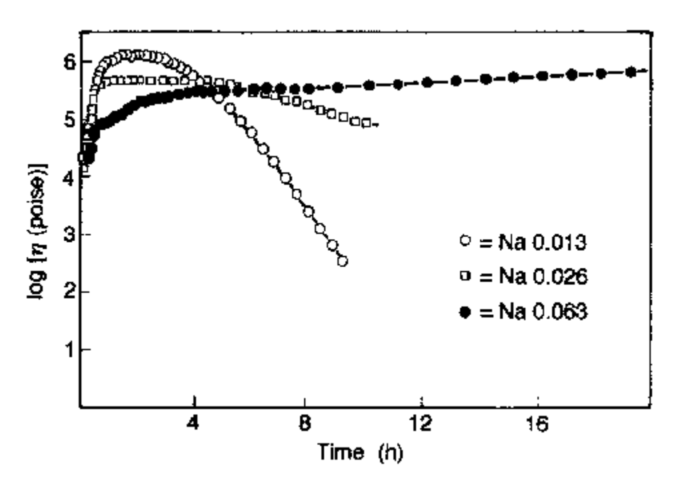


图 15-8 测定高岭石的玻璃化时不同助熔氧化物含量情况下粘度(对数坐标)与时间的关系示意图(1poise = 0.1Pa · s)

15.4　玻璃化的理论模型

在发生玻璃化过程的陶瓷中，致密化或气孔排除的动力学过程可以用图 15-9 中所示曲线的一般形式来进行描述。气孔率 P 随时间延长而降低，但坯体的体积收缩量 $\Delta V/V_0$ 则随之增大。

在文献中所提出的大量模型中，可以分为两大类：

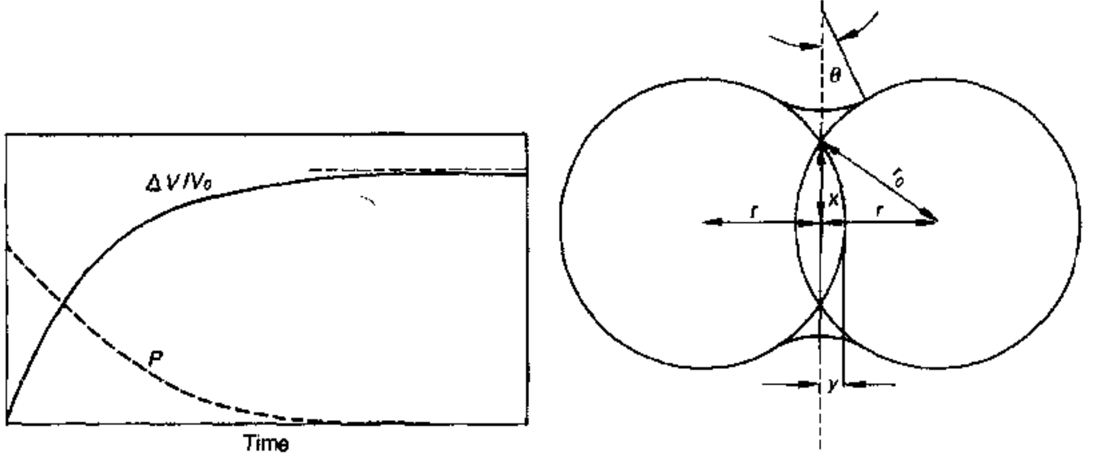


图 15-9　玻璃化过程收缩曲线的一般形式

图 15-10　双球模型的烧结示意图，r_0 为球体的起始半径，r 为 t 时刻的球体半径，$x=(r_0^2-r^2)^{1/2}$，$y=r_0-r$

——一种是基于对理想系统的几何假设，即假定在整个过程中球体的排列，粘性颗粒的几何尺寸，物理特性(表面能和粘度)都保持恒定不变。图 15-10 为两球体的烧结示意图。

——另一种则是基于对致密化全过程的唯象描述。

除这些方法外，Kuczynski(1949)和 Herring(1950)在此之前还提出了其它不同方法使得在致密化动力学基础上区分主要活化机理是否为玻璃化过程成为可能。

• p. 132 •

15.4.1　确定致密化机理的模型

15.4.1.1　Kuczynski 法

从动力学角度考虑，Kuczynski(1949)提出了一种可区分主要烧结机理的方法。物质可通过四种方式进行迁移：a)蒸发-凝聚，b)体积扩散，c)表面扩散和 d)粘滞流动(玻璃化)。

这些过程的动力学贡献可用颈部半径(x)与时间(t)的普通关系式来进行描述

$$X^m \approx t \tag{15-7}$$

m 的取值取决于主要烧结机理：对于粘滞流动(玻璃化)，$m=2$；对于蒸发-凝聚机制，$m=3$；晶格扩散机制 $m=5$；表面扩散机制 $m=7$。

将玻璃颗粒放在成分近似相同的玻璃板上进行烧结实验，图 15-11 示出了实验结果，表明粘滞流动控制着玻璃的烧结。

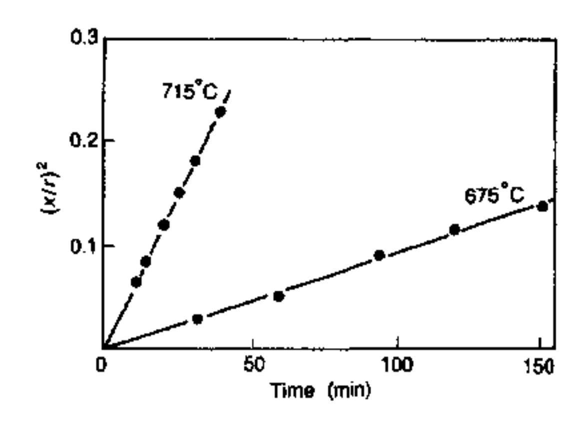


图 15-11　不同温度下，玻璃基板上的玻璃球体的 $(x/r)^2$ 与时间的关系图

15.4.1.2　Herring 法

Herring(1950)设想了两种非晶态球形颗粒的部分烧结群模型，它们的几何形貌相似，大小具有线性关系，一种颗粒尺寸是另一种的 λ 倍。图 15-12 是两种颗粒群的示意图。每一种颗粒群是由相邻颗粒接触区半径为 a_i、半径为 r_i 的烧结球形颗粒所组成。

· p. 133 ·

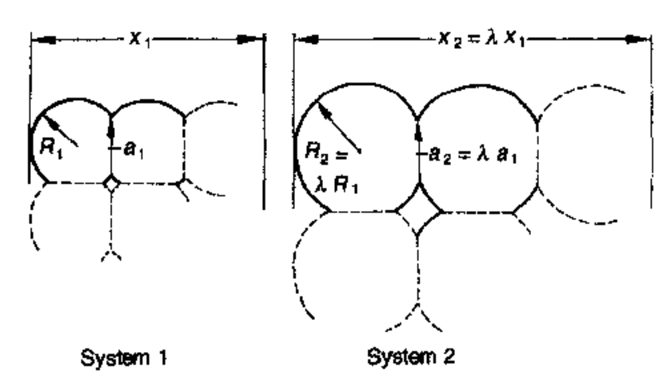


图 15-12　Herring 所定义的晶粒壳层示意图

半径为 R 的球形液滴的表面能(γ)使液滴内的压强有所增加，如下式所示：

$$2\pi R\gamma = \pi R^2 P \tag{15-8}$$

由这一关系，压强可用 $P=2\gamma/R$ 来进行计算。这一公式可扩展到任意一个受压强张量作用的曲面。图 15-12 中与两种颗粒群相关联的应力张量可分别表示为

$$P_{ij}(1) \propto \frac{2\gamma}{R_1} \tag{15-9}$$

和

$$P_{ij}(2) \propto \frac{2\gamma}{\lambda R_1} \tag{15-10}$$

由上面两式得

$$P_{ij}(2) = \frac{P_{ij}(1)}{\lambda} \tag{15-11}$$

因此，假定为粘滞行为，对应各点的应变速率 $\mathrm{d}s_{ij}/\mathrm{d}t$ 满足下面的关系式：

$$\frac{\mathrm{d}s_{ij}(2)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}s_{ij}(1)}{\mathrm{d}t} \tag{15-12}$$

k 为一常数。

所以定义 Δt_1 为第一系统中实现一定百分数的形变所必需的时间，Δt_2 则为第二系统中发生相同变化所用的时间，Δt_2 与 Δt_1 的关系为

$$\Delta t_2 = \lambda \Delta t_1 \tag{15-13}$$

将这一分析方式应用于其它机理，Herring(1950)提出一个一般关系式

$$\Delta t_2 = \lambda^{\xi} \Delta t_1 \tag{15-14}$$

ξ 是一个与烧结机理有关的常数：粘滞流动中 $\xi=1$；蒸发-凝聚机制中 $\xi=2$；体积扩散中 $\xi=3$；表面扩散中 $\xi=4$。

15.4.2 描述玻璃化动力学过程的几何假设模型

15.4.2.1 Frenkel 模型

Frenkel(1945)首先提出了描述粘性材料烧结的模型。将由于表面减少所造成的能量变化与粘滞流动造成的能量消耗相等同，Frenkel 提出了一个描述玻璃化第一阶段的公式

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{9\gamma}{4\eta r_0} t \tag{15-15}$$

式中，V_0 为原始体积，γ 为表面张力，η 为粘度，r_0 为原始颗粒半径，t 为热处理时间。根据这一模型，体积收缩与热处理时间成一定的比例关系。动力学常数则与表面张力、玻璃的粘度和粉体尺寸有关。

大多数的实验结果，尤其值得指出的是那些粘上的实验结果表明这一公式的应用范围是十分有限的。这就促使 Lemaître 和 Bulens(1976)在假定材料粘度与时间按 $\eta=\eta_0(1+\alpha t)$（α 为一常数）的线形关系变化的基础上对 Frenkel(1945)公式进行了修正。

• p. 134 •

替代 Frenkel 公式中的 η，令 $k=9\gamma/4\gamma_0$，则有

$$\frac{t}{\Delta V/V_0} = \frac{\eta_0}{k} + \frac{\eta_0 \alpha}{k} t \tag{15-16}$$

要指出的是这一线性表达式不适于描述收缩后期。

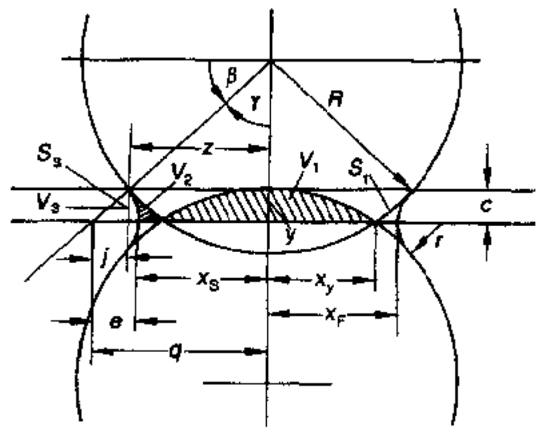


图 15-13 根据修正后的 Frenkel 模型计算烧结过程中球形颗粒间的相互作用所涉及各参数的定义示意图。y 为沿对称轴方向与对称平面对应的重叠尺寸（块体半收缩尺寸）；R 为球形颗粒的半径；r 为颗粒接触颈部半径；S_1 是颗粒被替代部分表面积；S_3 是两颗粒间所形成颈部表面积的一半；V_1 为第二颗粒靠近时所造成球形颗粒被替代部分的体积；V_2 是两颗粒间形成的颈部的半体积；V_3 为颈部扇形部分的环形半体积；x_F是 Frenkel 模型中接触区的半径；x_y 是两球体接触部分中不包含颈部的接触半径；x_s 是颈部环形部分的重心半径；γ 是对称轴与过颈部顶点的直线的夹角；β 为 γ 的补角；计算中的定量规定：$c=r\sin\beta$；$q=e+x_s$；e 由式(15-23)确定；$z=R\cos\beta$；$j=r\cos\beta$(Clasen，1989)

15.4.2.2 Frenkel 的 Clasen 修正模型

在 Clasen(1989)的工作中，以烧结过程中压实体的表面积减少来表示单一颗粒的粘滞流动。对基于这一改进后的 Frenkel 模型进行计算。这种新模型基于以下几点假设：

i) 玻璃颗粒不可压缩，两颗粒靠近时所产生的体积变化全部用于颈部的形成。

ii) 颗粒半径 R 保持不变。

iii) 颈部表面是一弯曲的圆柱面，可用半径 r、x_f 来表示。

iv) 与相邻颗粒的接触点数（配位数）取决于生坯密度。

图 15-13 中定义了计算中所需的参数。

体积 V_1(球冠)可以很容易地计算出

$$V_1 = \frac{1}{3}\pi y^2(3R - y) \tag{15-17}$$

体积 V_2 为一个去除扇形部分体积 V_3 后的圆柱体积

$$V_2 = c\pi z^2 - \left(\frac{\pi}{6}\right)c(3z^2 + 3x_y^3 + c^2) - V_3 \tag{15-18}$$

其中 $c=r\sin\beta, z=R\cos\beta$,

$$x_y = \sqrt{2y(R - y^2)} \tag{15-19}$$

和

$$y = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{4x_y^2}{4}\right)} = R(1 - \cos\gamma)$$

这样就有

$$V_2 = \pi r R^2 \sin\beta(1 - \sin^2\beta) - \frac{\pi}{6}r\sin\beta[3R^2(1 - \sin^2\beta) + 6yR - 3y^2 + r^2\sin^2\beta] - V_3 \tag{15-20}$$

• p. 135 •

V_3 的计算则是根据 Guldin 规则(Smirnov,1975),这一规则规定了由截面积 F_3 和重心围绕旋转轴旋转的距离的乘积所形成的体积

$$2V_3 = 2\pi x_S \times 2F_3 \tag{15-21}$$

x_s 为重心位置,可由下式计算:

$$x_S = z + r\cos\beta - e \tag{15-22}$$

其中

$$e = \frac{2c(r^2 - \frac{1}{3}c^2)}{c\sqrt{(r^2 - c^2)} + r^2\arcsin(c/r)} \tag{15-23}$$

代入重心值,可得 V_3

$$V_3 = \frac{\pi}{2}r^2[(R + r)\cos\beta - e] \times \left(\frac{2\beta\pi}{180} - \sin 2\beta\right) \tag{15-24}$$

因此可由式(15-20)计算出 V_2。当 $V_1=V_2$ 时,对存在有两个未知变量的两个方程可通过计算机迭代求解。

图 15-14 中绘出了对平均粒径为 40nm 的颗粒的计算结果,可以看出 Frenkel 近似($y=r$)只有当颗粒间重叠区很小时才是有效的。

我们还必须考虑到接触点的数量(配位数),配位数是由压实体的坯体密度决定的。如

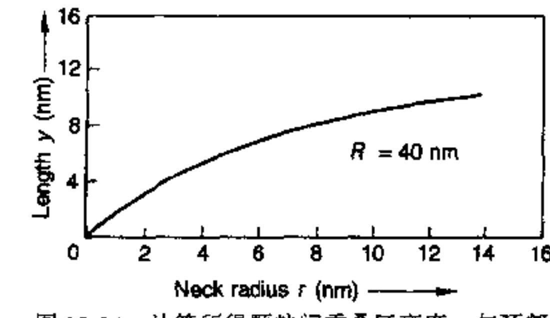


图 15-14 计算所得颗粒间重叠区高度 y 与颈部半径 r 间的关系(Clasen,1989)

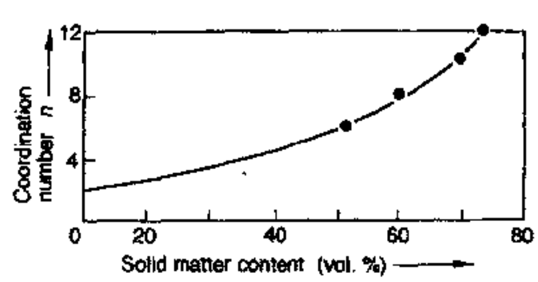


图 15-15 样品中固相含量与球形颗粒配位数之间的相互关系(Clasen,1989)

图 15-15 所示。

将配位数做为一个参数，可计算出球形体排列的表面积。本质上，压实体中单个颗粒贡献的总表面积 S_T 可由颗粒表面 S 和颈部的半表面 S_3 以及减少的球冠表面 S_1 给出：

$$S_T = S + nS_3 - nS_1 \tag{15-25}$$

式中，n 表示配位数。

颈部表面积可由 Guldin 规则得到

$$S_3 = \pi^2 rq - 2\pi r^2 \cos i \tag{15-26}$$

其中 $i=\arccos(\sin\beta)$。若 γ，r 和 y 的关系已知，就可以很容易算出压实体的起始表面积与瞬时表面积比率以及和线收缩的函数关系。这一关系与颗粒尺寸无关，但配位数发挥着显著作用。

图 15-16 对比了单分散与多分散 SiO_2 颗粒不同配位数时 S/S_0 的测定值和计算值。

• p. 136 •

由这些结果可以指出，在单分散颗粒压实体的偏差相对较小的同时，随烧结过程的深入发展，两种多分散压实体存在有很大的偏差。随之面来的是烧结过程中颗粒接触点的增加，这可能是归因于颗粒尺寸的增大[这与假设(ii)相矛盾，图 15-17 为实验结果]，或者是因为小团聚体的存在(一种更为可能存在的情况)。由于更高的密度，这些团聚体会更快地烧结从而减小了颗粒表面。

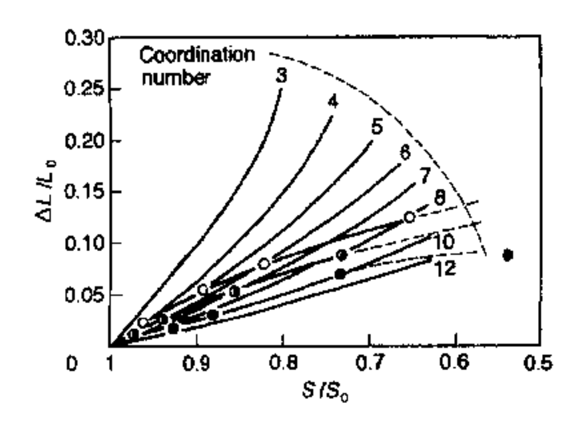


图 15-16　不同配位数情况下 S/S_0 的实测与计算值的比较(细实线表示)。(S 为样品表面积的计算值，S_0 则为标准表面积的计算值。)压实体分别由单分散 SiO_2 颗粒(●)和 $\rho'=40\%$(■)以及 $\rho'=45\%$(▲)的 Degussa Aerosil OX50 粉(Clasen，1989)

图 15-17　单分散颗粒烧结过程中不同线收缩率 $\Delta L/L_0$ 对应的实测直径 d_m(L_0，L 分别为样品的起始及即时长度)(Clasen，1989)

总而言之，Clasen 修正模型(1989)只是对单分散颗粒给出了一个我们可以接受的计算与实测值的一致性。多分散颗粒压实体的偏差可以用小团聚体的存在来进行最好的解释。

15.4.2.3　Mackenzie 和 Shuttleworth 模型

Mackenzie 和 Shuttleworth(1949)针对可以将气孔看作粘滞相基体中的孤立球体的致密化结束段提出了自己的理论。根据他们的假设，固体材料中包含有如图 15-18 所示的

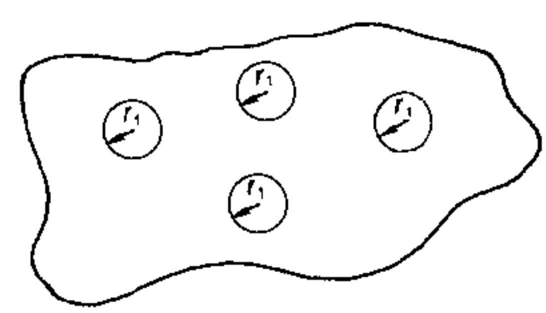


图 15-18 保留在粘滞基体中半径为 r_1 的球形气孔

大小一致的球形气孔。

他们认为每一半径为 r_1 的气孔都被半径为 (r_2-r_1) 的不可压缩材料的球壳包围。假壳外部介质与"气孔-壳"系统的性质相同。这一系统如图 15-19 所示。

· p. 137 ·

这样的一个模型只有在 r_1/r_2 远远小于 1 时才成立，即气孔之间不发生任何作用。表面能的作用与气孔内压 $-2\gamma/r_1$ 相近，烧结过程是通过气孔半径的减小来描述的。通过在壳层中材料流动所消耗的能量与表面张力所做功之间建立等式关系就可求出气孔的封闭速率。

考虑到固体具有牛顿型粘滞特性，得到下式：

$$\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{\gamma}{2\eta}\frac{1}{\rho'} \tag{15-27}$$

式中，ρ' 是相对密度。单位体积内的气孔体积可表示为

$$\frac{1-\rho'}{\rho'} = n_{\mathrm{p}}\frac{4}{3}\pi r_1^3 \tag{15-28}$$

式中，n_{p} 为气孔数。由这一表达式可定义和推导出 $r_1(\rho')$ 函数。导出函数与式(15-27)相结合就得到 Mackenzie 和 shuttleworth 关系式

$$\frac{\mathrm{d}\rho'}{\mathrm{d}t} = \frac{3}{2}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\,\frac{\gamma\sqrt[3]{n_{\mathrm{p}}}}{\eta}\,\sqrt[3]{(1-\rho')^2}\,\sqrt[3]{\rho'} \tag{15-29}$$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{3}{2}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}\,\frac{\gamma\sqrt[3]{n_{\mathrm{p}}}}{\eta}\,\sqrt[3]{P^2}\,\sqrt{(1-P)} \tag{15-30}$$

式中，P 为体积气孔率。

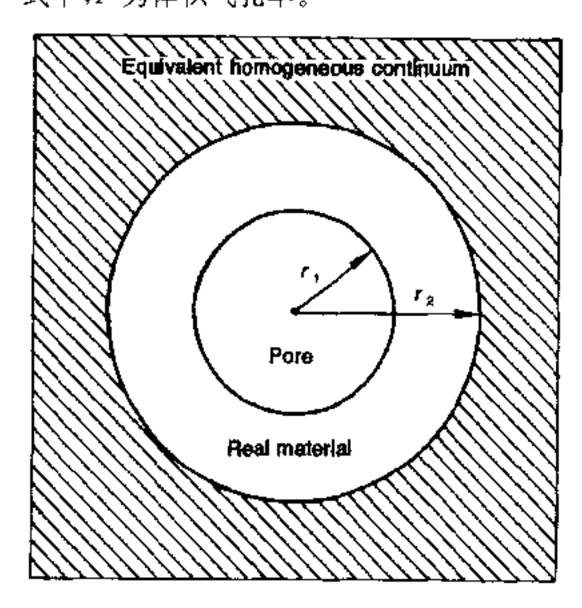


图 15-19 "气孔-壳层"系统示意图

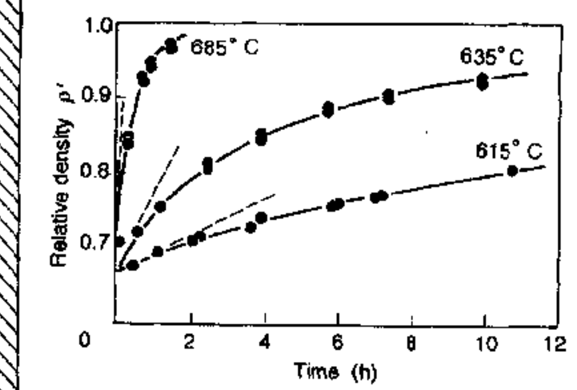


图 15-20 钠钙硅玻璃的致密化。实线为式(15-19)的计算结果，虚线为由式(15-15)计算而得的初始烧结速率(Kingery，1960)

根据假设，这一模型只适用于闭气孔的排除，也就是说，适用于最终的致密化阶段。然而又发现在相对密度 0.7—1.0 的范围内理论与实验有很好的吻合，即在一些仍为开气孔的区段也是如此。图 15-20 为一实验结果示例。

15.4.2.4 Scherer 模型

在此之前的各种模型只能在简化了实际颗粒排列的假设之下来获得整个烧结过程中收缩与微观作用间的关系。Scherer(1977,1984,1986,1987)利用由圆柱近似所形成的一个立方单元排列组合的颗粒链来取代单一球形颗粒模型。图 15-21 是一个单元的立方组合的示意图。

• p. 138 •

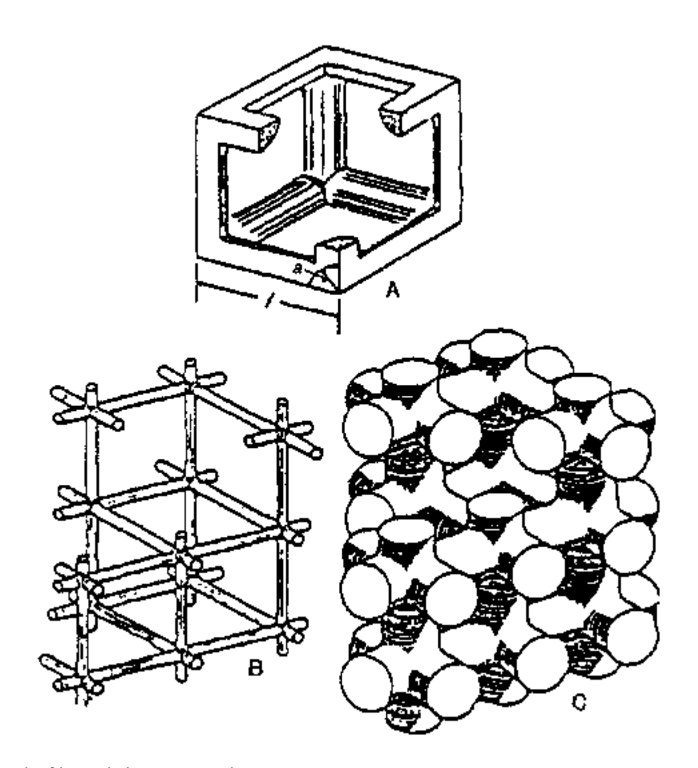


图 15-21　由圆柱体组成的立方组合排列的微观结构模型：(a)边长为 l 的立方单元；(b)低密度微观结构模型(相对密度约为 0.05)；(c)相对密度为 0.5 的微观结构模型(Scherer,1984)

通过在表面积减小所造成的过剩能量增加速率与粘滞流动所消耗能量之间建立平衡关系，按 Frenkel 法(Frenkel,1945)可计算出该结构模型的烧结速率。利用这一方法，复杂的应力张量计算可以分别通过立方胞中圆柱体的几何尺寸与表面张力，玻璃的粘度，坯体密度的增加及烧结时间的关系来得以实现。

其中最后一种关系的推导可概括如下。在模型中，粘滞流耗散能量 E_t 的速率随圆柱体高度而减小的关系表达式为

$$\frac{\mathrm{d}E_t}{\mathrm{d}t} = 3\pi\eta\frac{r^2}{h}\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{15-31}$$

式中，r 和 h 为圆柱体半径和高度，η 为粘度。对于这个单元，$r=a$，$h=1-[8\sqrt{2}/(3\pi)]a$。由于表面积减小所提供的能量可表示为

$$\frac{\mathrm{d}E_s}{\mathrm{d}t}=\gamma\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \tag{15-32}$$

式中，γ 为表面能。假定 $\mathrm{d}E_f/\mathrm{d}t=-\mathrm{d}E_s/\mathrm{d}t$，则有

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t}=\frac{\gamma}{2\eta l} \tag{15-33}$$

式中，$x_l\approx a/l$。

此单元密度 ρ 为

$$\rho=\frac{\rho_s V_s}{l^3} \tag{15-34}$$

ρ_s 和 V_s 为固相的理论密度和体积。认定 V_s 为定值并利用密度则有表达式

$$l(t)=\frac{l_0\sqrt[3]{\rho_0/\rho_s}}{\sqrt[3]{3\pi x_1^2-8\sqrt{2}\,x_1^3}} \tag{15-35}$$

• p. 139 •

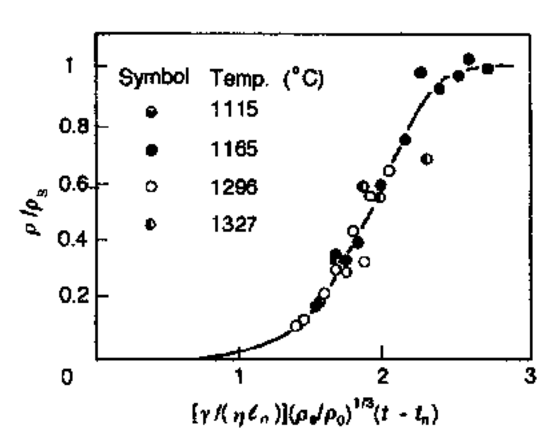


图 15-22 SiO_2 预成型体在空气中煅烧时相对密度与时间的关系(Scherer，1977)

式中，ρ_0 为起始密度，l_0 为 l 的起始值。将式(15-35)代入式(15-33)并进行积分可得

$$K(t-t_0)=\int_0^x\frac{2}{\sqrt[3]{(3\pi-8\sqrt{2}\,x_1)x_1^2}} \tag{15-36}$$

式中

$$K=\frac{\gamma}{\eta l_0}\sqrt[3]{\frac{\rho_s}{\rho_0}} \tag{15-37}$$

这一公式决定了 $x_1\approx a/l$ 为时间的函数；因为 ρ/ρ_s 只是 $x_1(t)$ 的函数，单元的密度可用时间函数来确定。

在积分之后，可得到一条理论曲线；图15-22 为 SiO_2 的实验数据与理论值的比较。必须指出的是，当单元中包含单个气孔时，Mackenzie-shuttleworth 分析(1949)中所用的简化时间表达式与 Scherer(1977)分析是相等同的。这一模型还被扩展应用于刚性基板上的多孔玻璃层及含有坚硬夹杂物的复合材料等特殊情况。

15.4.2.5 几何模型结论

所有不同的方法都是集中于某一特定的，理想化的几何形状并仅是一个烧结阶段，这大大限制了这些模型在实际条件下的可适用性。因此仍有必要推导新的模型来描述整个烧结过程。

15.4.3 唯象假设玻璃化模型

15.4.3.1 Ivensen 模型

Ivensen(1970)研究了粉末压实体烧结过程中的气孔体积变化。其变化可用 V_{pt}/V_{p0} 比

(t 时刻与起始的气孔体积比)来表达。由体积密度(ρ_0, ρ_t)和真实密度(ρ)可发现如下关系：

$$\frac{V_{pt}}{V_{p0}} = \frac{\rho_0}{\rho_t} \times \frac{(\rho - \rho_t)}{(\rho - \rho_0)} \tag{15-38}$$

Ivensen 推导出下面这个已经过金属及碳化物粉体烧结实验证实的经验公式[式(15-39)]：

$$V_{pt} = \frac{V_{p0}}{m\sqrt{qmt + 1}} \tag{15-39}$$

式中，q, m 为常数；q 是气孔相对减少速率[$(1/V_{p0})\mathrm{d}V_{p0}/\mathrm{d}t$]，$m$ 是表征致密化速率降低的一个无量纲常数。

式(15-39)反映了"几何因素"(气孔几何形状和体积变化)与"亚结构因素"(缺陷密度的变化)两方面的综合作用。Ivensen(1970)假定结晶态与无定形体致密化的唯一区别是晶态粉体致密化受两方面因素影响，而无定形粉只有单独几何因素的作用。

• p. 140 •

在对玻璃粉压实体的气孔体积变化研究中已经证明玻璃化过程的速率直接与气孔体积相关

$$\frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}t} = -kV_p \tag{15-40}$$

积分得

$$\ln\frac{V_p}{V_{p0}} = -kt \tag{15-41}$$

式中，k 是一个由测定温度下物质粘度和起始气孔几何特征所决定的常数。

当用 $\log V_p/V_{p0}$ 对时间作图时，如图 15-23 所示，可发现对所有烧结温度都是近似线性关系(除烧结开始阶段的 1—2h 外)。

Leriche 等(1983)用 CaO-SiO_2-Al_2O_3 三元系玻璃对不同方程所描述的致密化过程的

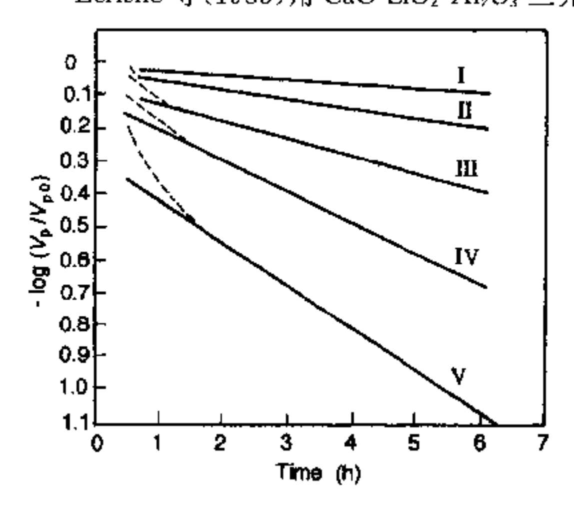


图 15-23 不同温度下玻璃粉压实体 $\log(V_p/V_{p0})$ 与时间的函数关系图：(I)580，(II)590，(III)600，(IV)610，(V)620(Ivensen，1970)

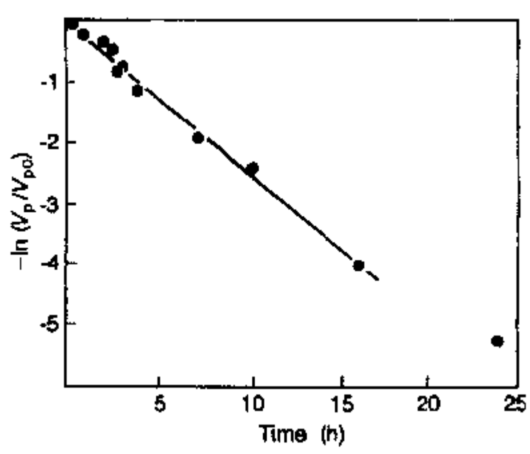


图 15-24 组成为 61%SiO_2-15%Al_2O_3-24%CaO (mol%)的玻璃粉在 900℃烧结时-$\ln(V_p/V_{p0})$与时间的关系图

适应性进行对比，发现 Ivensen 关系式(Ivensen，1970)成功地描述了烧结全过程，如图 15-24 所示。

Zagar(1975)考虑到烧结过程中是球体间的空间运动而非材料物质的运动，他从普通的双球模型(Ivensen，1970)出发提出了 Ivensen 关系式的推论。图 15-25 分别表示了在烧结时间 $t=0$[图 15-25(a)]和 $t=t$[图 15-25(b)]时的两颗粒模型。

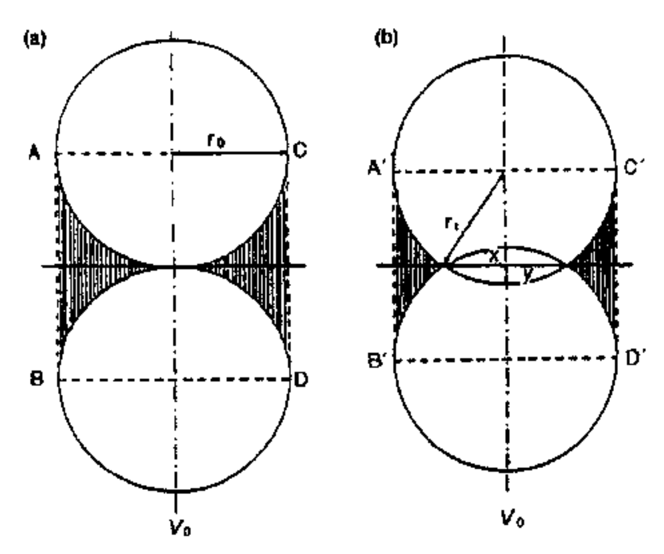


图 15-25 Zagar 烧结模型(Zagar，1977)

起始时刻的气孔体积可通过从 ABCD 的总体积中减去固体材料体积(两个半径为 r_0 的半球体)推算出来，如图 15-25 所示。所以气孔体积可写作

$$V_{P0}=2\pi r_0^3-\frac{4}{3}\pi r_0^3=\frac{2}{3}\pi r_0^3 \tag{15-42}$$

在烧结 t 时间之后，系统变为 A'B'C'D'，此时气孔体积为

$$V_{Pt}=(2\pi r_t^3-2\pi r_t^2 y)-\left[\frac{4}{3}\pi r_t^3-\frac{2}{3}\pi y^2(3r_t-y)\right] \tag{15-43}$$

• p. 141 •

应指出 Zagar(1977)做了以下假设：i)球体体积随时间变化而减小；ii)球心相互靠近。然而他未考虑到这两方面情况中固相体积对气孔体积减小的贡献。

忽略 y^3 项并假设 y 远小于 r_t，Zagar(1977)得到

$$V_{Pt}=\frac{2}{3}\pi r_t^3-\pi r_t x^2 \tag{15-44}$$

借鉴 Kuczynski(1949)的假定，在 t 时间内颗粒的原始粒径仍未发生明显变化($r_t=r_0$)，则可推得

$$\frac{V_{Pt}}{V_{P0}}=1-\frac{3}{2}\frac{x^2}{r_0^2} \tag{15-45}$$

根据 Frenkel(1945)的粘滞流动可知 $x^2=3\gamma t r_0/(2\eta)$，因此我们可得

$$\frac{V_{Pt}}{V_{P0}}=1-\frac{9}{4}\frac{\gamma}{\eta}\frac{t}{r_0} \tag{15-46}$$

在这一关系式中，对玻璃颗粒 η,γ 和 r_0 可认为是常量。Zagar(1977)将等式的右边部分看作是一个给出 Ivensen 等式(Ivensen，1970)的一个幂函数的扩展。我们可以注意到这

种近似导致了更高的不准确性，因为 V_{pt}/V_{p0}变小了。

15.4.3.2 Anseau，cambier 和 Deletter 模型

Anseau 等(1981)在基于将致密化与粘滞相的流动性相联系的假设之上发展了一种模型并得出如下的表达式：

$$\frac{1}{V}\frac{dV}{dt} = -k\frac{1}{\eta} \tag{15-47}$$

式中，V 为总体积，k 是常数。积分得

$$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V_d}\right) = -k\int_{t_d}^{t}\frac{1}{\eta(t)}dt \tag{15-48}$$

$\Delta V = V - V_d$，V_d 为粘滞流动完全控制致密化过程的起始时刻 t_d 时的总体积。最后可得

$$\ln\left(\frac{100-P_d}{100-P}\right) = -k\int_{t_d}^{t}\frac{1}{\eta(t)}dt \tag{15-49}$$

P_d 为 t_d 时刻的体积气孔率。

· p. 142 ·

对于粘土，液相的粘度会随时间而发生变化，作者根据工艺过程中各个阶段的即时组成来计算粘度[Urbain 方法(Urbain 等，1981)]。Lemaitre 和 bulens(1976)以及 Anseau 等(1981)的模型只是单一考虑了这一变化。式(15-48)与(15-49)可满足高岭石及伊利石-高岭石混合物的烧结数据(Cambier 等，1984)。图 15-26 示出了不同温度下将式(15-48)应用于高岭石烧结数据的情况。

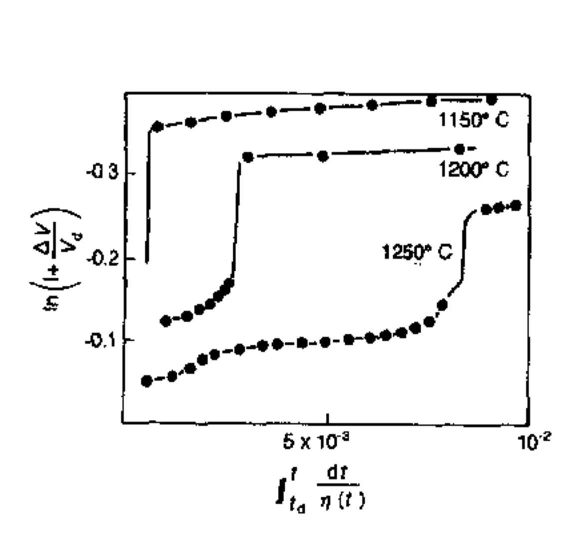


图 15-26 利用式(15-48)对高岭石烧结数据的分析结果(Cambier 等，1984)

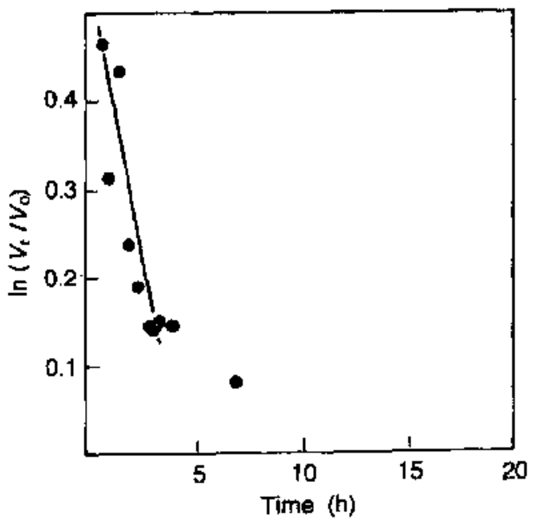


图 15-27 组成为 77%SiO_2-12%Al_2O_3-11%CaO (mol%)的玻璃粉体在 1000℃下烧结时 $\ln(V_t/V_0)$与时间的关系图(Leriche 等，1983)

将式(15-47)应用于玻璃烧结时要令 $dV = dV_p$，因为该过程中物质体积和粘度均无变化。如图 15-27 所示，Leriche 等(1983)也得到一个与实验数据吻合较好的结果。

15.4.3.3 唯象模型小结

由于不存在限制性的假设，唯象模型能够描述全部烧结阶段。

15.4.4 各种模型的对比

从 Kuczynski(1949)和 Herring(1950)开始，出现了最早的两种模型，这使得区分致密化动力学的主要作用机理成为可能。当粘滞流动控制致密化动力学过程时，其它一些运用不同的假说来描述玻璃化的模型可以加以应用。所有这些后期模型都考虑了诸如颗粒半径、液相粘度及表面张力等类似的参数。进一步讲，对所有这些理论来说，这些物理参数起着相同的作用：粘度和颗粒尺寸增大，或者表面张力下降都会降低致密化速率。在一些称为几何模型的理论中，这些参数出现在动力学方程中；而在那些称作唯象模型的理论中，这些参数会包含在动力学常量中，但并不表示限制性的动力学假设。我们要指出的是，所有这些模型得出的动力学方程都可用来描述玻璃粉的致密化过程，但都或多或少是适用于有限的致密化阶段。表 15-2 列出了这些不同动力学方程的实用形式及相应的应用范围。

• p. 143 •

表 15-2 不同公式的实际应用形式：$Y=kt$

Y	K	模型	根据 V_{Pt}/V_{P0} 划分的应用收缩段(由纯玻璃测定)	
$\Delta V/V_0$	$\frac{9\gamma}{4\eta r_0}$	Frenkel(1945)	1.0—0.7	起始阶段
$\Delta V/V_0$	$\frac{1}{\eta(1+\alpha)}$	Lemaitre and Bulens(1976)		起始阶段和中间阶段
计算机迭代		Clasen(1989)		起始阶段
$\frac{2}{3}\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}\left[\frac{1}{2}\ln\frac{1+x^3}{(1+x)^3}-\sqrt{3}\tan^{-1}\frac{(2x-1)}{\sqrt{3}}\right]$	$\frac{\gamma\sqrt[3]{n_P}}{\eta}$	Mackenzie and Shuttleworth (1949)	0.6—0.0	最终阶段
$\int_0^x \frac{2}{\sqrt[3]{x^2(3\pi-8\sqrt{2x})}}dx$	$\frac{\gamma}{\eta l_0}\sqrt[3]{\frac{\rho_s}{\rho_0}}$	Scherer(1977)		中间阶段
$\ln\frac{\rho_C(\rho-\rho_t)}{\rho_t(\rho-\rho_0)}$	$-k$	Ivensen(1970)	1.0—0.13	全过程
$1-\frac{V_{Pt}}{V_{P0}}$	$\frac{9\gamma}{4\eta r_0}$	Zagar(1977)	1.0—0.35	起始与中间阶段
$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V_d}\right)$	$\int_{t_d}^{t}\frac{dt}{\eta(t)}$	Anseau 等 (1981)	1.0—0.16	全过程

几何模型都是从 Frenkel 假设(Frenkel,1945)出发推导得到的,都是将表面能的变化速率和能量消耗速率等同而推出应变速率(致密化)。这些模型只是在假定颗粒的几何特性方面有所不同:

——Frenkel 模型(Frenkel,1945)考虑相互接触的球形颗粒并假设两球体中心之间的距离变化等于粉末压实体的线收缩。

——Scherer 模型(Scherer,1977)是基于组成一系列立方单元的圆柱体。

——Mackenzie 和 Shuttleworth(1949)是考虑到粘滞相基体中的孤立球形气孔。

然而实际系统中几何条件并不这样简单,因为烧结过程中颈部形状会发生连续的变化。颈部形状的数学描述变得较为困难,而且这必然迫使这种严格的简化只对烧结中的有限阶段有效。所以:

——Frenkel 表达式(Frenkel,1945)很逼真地描述了有显著颈部长大而致密化程度小的烧结初始阶段。

——Clasen 修正模型(Clasen,1989)对多分散颗粒存在大的偏差。

——Scherer 模型(Scherer,1977)描述了气孔相互联接的烧结中间阶段。

——Mackenzie 和 shuttleworth 模型(Mackenzie 和 shuttleworth,1949)只限适用于气孔孤立存在的烧结最终阶段。

• p. 144 •

相反,唯象模型,如 lvensen(1970)和 Anseau-Cambier-Deletter(Anseau 等,1981)模型可以用一个方程描述烧结全过程。这些模型不能完全表述动力学常量并且仅限于那些限制性假设。Zagar 模型(Zagar,1975,1977)提出了由双球几何模型推导的 Ivensen 动力学常量表达式(Ivensen,1970)。还应该说明的是 Anseau 等人(1981)的模型与 Lemaitre 和 Bulens(1976)模型一样考虑了玻璃化过程中的玻璃粘度问题。因此只有这两种模型可以令人满意地描述玻璃相粘度发生变化的粘土烧结。

这些各式各样的表达方程式在玻璃和粘土的致密化数据上的应用使陶瓷学家有可能预测烧结状况以及更好地理解烧结过程中粘土制品的特性。

15.5 参考文献

• p. 144 •

Anseau, M. R., Deletter, M., Cambier, F. (1981), *Trans. J. Br. Ceram. Soc. 80*, 142.

Bottinga, Y. (1972) *Am. J. Sci. 272*, 438.

Cambier, F., Deletter, M., Anseau M. R. (1981), *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract. 18*, 57.

Cambier, F., Ilunga N'Dala, Deletter, M., Anseau, M. R. (1984), *Silic. Ind. 49*, 57.

Clasen, R. (1989), *Glastech. Ber. 62 (7)*, 234.

Deletter, M., Cambier, F., Ilunga N'Dala, Urbain, G. (1984), *Br. Ceram. Trans. J. 83*, 108.

Frenkel, J. (1945), *J. Tech. Phys. Leningrad 9*, 385.

Herring, C. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 301.

Ivensen, V. A. (1970), *Powder Metall. (USSR)*, *4*, 20.

Jouenne, C. A. (Ed.) (1990), *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. 5th ed. Paris: Septima, p. 568.

Kingery, W. D. (1960), *Introduction to Ceramics*. New York: Wiley.

Kuczynski, G. C. (1949), *J. Appl. Phys. 20*, 1160.

Lemaître, J., Bulens, M. (1976), *Clay Miner. 11*, 313.

Leriche, A., Pilate, P., Anseau, M. R., Leblud, C., Cambier, F. (1983), *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract. 20*, 25.

Mackenzie, J. K., Shuttleworth, R. (1949), *Proc. Phys. Soc. B. 62*, 833.

Scherer, G. W. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 236.

Scherer, G. W. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 709.

Scherer, G. W. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, C206.

Scherer, G. W. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 719.

Scherer, G. W., Bachman, D. L. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 239.

Scherer, G. W., Garino, T. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 216.

Smirnov, W. I. (1975), *Lehrgang der höheren Mathematik*, Vol. 1. Berlin: Verlag Dt. Wissenschaften, p. 284.

Urbain, G., Cambier, F., Deletter, M., Anseau, M. R. (1981), *Trans. J. Br. Ceram. Soc. 80*, 139.

Weymann, H. D. (1962), *Kolloid Z. Polym. 181*, 131.

Zagar, L. (1975), *Sci. Sintering 7 (1)*, 35–43.

Zagar, L. (1977), in: *4th Int. Round Table Conf. on Sintering*, Dubrovnik, Yugoslavia, pp. 57–64.

一般阅读资料

Bever, M. B. (Ed.) (1986), *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. Oxford: Pergamon.

Jouenne, C. A. (Ed.) (1990), *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*, 5th ed. Paris: Septima.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (Eds.) (1976), *An Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York: Wiley.

Urbain, G. (1985), "Viscosity of Silicate Melts. Measure and Estimation", *J. Mater. Educ. 7*, 1007.

16 热等静压

Hans T. Larker and Richard Larker
Division of Engineering Materials, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden
(许 讦 译 曾照强 黄 勇 校)

目 录

符号与缩语表

AEM	分析电子显微镜
APU	辅助功率单元
CIP	冷等静压
CTE	热膨胀系数
CVI	化学气相浸渍
EDS	能量散射 X 射线谱
F.c.c.	面心立方
FEM	有限元方法
FGM	功能梯度材料
HIP	热等静压
HPCS	高压自蔓燃烧结
m	韦伯模数
MMC	金属基复合材料
NNS	近净尺寸
ROC	快速多向固化
SEM	扫描电子显微镜
T.D.	理论密度

· p. 147 ·

16.1 引　言

热等静压(HIP)是一项有前景的技术，为陶瓷粉料的致密化提供了最有效的方法，可用于生产高性能和高可靠性的净尺寸陶瓷，HIP 应用于陶瓷与陶瓷之间、陶瓷与金属之间的固体-固体，固体-粉料，粉料-粉料间的连接。

工程陶瓷材料原子间有很强的共价键，这使得陶瓷材料具有很高的硬度、刚性、强度等特点，能够在高温环境下长时间使用。但是，由于缺少滑移系统使得陶瓷材料很脆。同时由于陶瓷组份的强键使其完全致密化困难及加工到要求的最后尺寸比较困难。

在热等静压中，不需要刚性模具来传递压力(例如单向热压中的石墨模具)，从而不受模具强度的限制，可选择更高的压力，典型的压力为 100—320MPa(15--50ksi)，能用于 2000℃以上及大尺寸工业装备中。

气体压力以同等的压力垂直施加在物体所有可接触表面，与常规烧结驱动力相比，热等静压提供的驱动力要大许多倍(常规烧结机理与气孔表面的表面张力有关)，与之相比，气体压力对颗粒压实体中的有效压力(见图 16-3 及 16.3.1.2 节)的贡献不受颗粒尺寸的影响。

在多数材料中，HIP 可有效地减小或消失全部气孔，特别是大尺寸气孔(Evans 及 Hsueh，1986)。常规烧结中，在三个颗粒交界处的大孔洞不会收缩。但这些孔洞在包封 HIP 工艺初期阶段就消失了(J. Y. Kim 等，1992)。因而包封 HIP 工艺使陶瓷能够在相对较低的温度致密化。烧结温度降低能够控制甚至避免晶粒长大及不必要的反应，同时能够获得较好的各向同性性能。

由于坯体(数值上远大于颗粒尺寸)中不存在剪应力和任何模壁摩擦，同时压力水平是单向热压的 5—10 倍，使 HIP 比热压陶瓷致密化更有效，甚至于难烧结的陶瓷也能充分致密化。例如，热等静压可烧结不添加任何助烧剂的高纯氮化硅，又可烧结含有较多含量的颗粒、晶须和长纤维的陶瓷/陶瓷复合材料。

大缺陷对性能影响很大。早在 70 年代，HIP 开始广泛的商业应用来消除这种缺陷。大量硬质合金的烧结致密化(Nillsson，1974)采用这种方法，无压烧结后部件已经达到 99% 的理论密度，剩余的孔隙均匀地分布于材料体内。高压气体(氩气)能够直接作用于工件表面，对于减少内部孔隙有较好的效果。

· p. 148 ·

类似于这个例子的处理方法，陶瓷的“post-HIP”已广泛应用，并不仅限于氧化物陶瓷，这种情况下，材料不需要单独包封，从素坯到完全致密化阶段都有压力作用——即直接 HIP 法。

热等静压工艺应用范围广，具有许多优点。对于商业上的应用，重要的一点在于其能够精确控制产品的尺寸与形状，而不必使用费用高的金刚石切割加工，理想条件下产品无形状改变，实际上 HIP 生产的部件具有极其准确的形状，这是 HIP 固有的能力，实际上同时对产品来说不存在尺寸、形状上的限制。

当然，形状与尺寸的精确性取决于烧结前工艺的一致性，如粉料制备、素坯成型等(注

射成型、注浆成型等)。对 HIP 工艺来说素坯中不同部分的密度差异或单件部件之间的密度差异,通常不会得到具有近似的设计形状、不同的残余气孔率的产品,而是得到一个具有变化的形状和尺寸的产品。但是,素坯中一致的密度梯度能够通过相应改善素坯的形状及尺寸得到补偿,在大批量精密部件(如纺织机械)的生产中,包封玻璃粉料可用于不同的形状,在注射成型高精度部件上得到应用,与通常的概念相反,这些应用的成本很低(H. T. 拉克等,1993)。

HIP 还能够改善扩散焊接的陶瓷与金属的结合,高的等静压力下使连接界面的金属产生塑性变形,降低了常规真空单向加压所需的温度。焊接温度的降低在许多方面都是有益的。例如,降低了冷却时的残余应力(由陶瓷/金属热膨胀失配引起),减少了反应层的形成(包封内部造成的封闭系统也抑制了反应),以及保留了金属部件的微观结构,而且,接合的设计并不限于平面断面情况。

16.2 热等静压装置

在粉末坯体烧结过程中,要求热等静压设备必须同时在可控的情况下保持高的等静压力、高温和足够长的保温时间。现在,实际上所有装备都为冷压力容器壁,内炉型结构(图 16-1)。这种结构很象其它通用冷壁、高温、高真空炉。在这两种情况下,装置的冷壁造成了内部与外部环境的压力差。工作间的高温由电炉产生,通常采用电阻加热和热绝缘层来满足这些要求。

· p. 149 ·

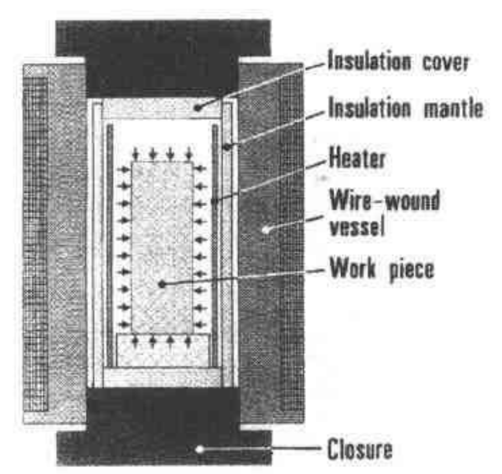


图 16-1 冷壁内炉型 HIP 炉典型结构。电流功率输出和温度控制以及高压气体的导入通过底部的密封件

在高真空炉内,在压力比环境低约 10 个数量级的情况下,只需考虑由辐射引起的热传导。但是典型的热等静压设备里,压力为环境的 3 到 3.5 个数量级(100~320MPa),传递压力的气体(通常为氩气,有时为氮气)变得非常稠密,在接近环境温度的区域,例如在压力容器内,气体密度实际上超过了水的密度但仍然不是液态。高温下高的气体密度梯度和低的气体粘度(200MPa 时粘度仅比常压时高不到 2 个数量级),使得对流趋势强烈。

气体对流的控制是十分关键的,但是基于 H. T. Larker(1966)和 Boyer 及 Orcntt(1967)所提出的原理,大型工业组件中的对流损失也是可以控制的。相对较薄的热绝缘壁已能有效的控制热损失,同时在给定的压力容器内留出较大的可用工作空间,从而热传导占主要地位,决定了热绝缘壁的最小厚度。

加热元件和热绝缘体内的对流控制的气密外壳通常由高熔点金属制成,如钼可用至 1400℃,更高温度可采用石墨、石墨纸和石墨-石墨复合材料。在有氧分压的气氛中,如氧气/氩气(20%/80%),也可使用铂作为包封外壳。

温度测量通常采用铂/铑热电偶(Pt-6Rh/Pt-30Th),使用温度至 1750℃。钨/铑热电

偶，使用温度至 2000℃。热电偶寿命在高温时较短(分别为>1600℃和>1800℃)，输出可能不准确，特别是在氮气中。对热电偶寿命影响最大的是热电偶绝缘层的质量。经 HIP 的高纯 BN，含有很低的氧化硼成分，是一个比较好的选择。B_4C/C 热电偶可用至 2400℃(长期使用则为 2200℃)(Hunold，1986)，基于机械原理的全石墨系统可用至 3000℃(长期使用则为 2700℃)(Traeff，1990)。

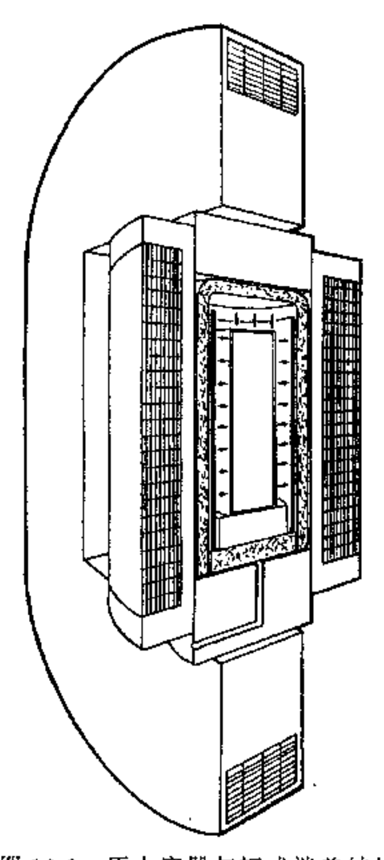


图 16-2　压力容器与轭式端盖结构的 HIP 炉，绕线的 QUINIYUS 压力容器设计为在爆炸前泄漏

HIP 设备的技术最关键部分为带有温度控制的炉子系统，从安全上考虑则应为压力容器和高压通气组件。

由于在压力作用下存储于 HIP 容器中的能量很高，由不同国家专家制订的安全规程必须严格执行。小尺寸及低压应采用细丝缠绕型容器，大容量高压应采用轭式结构(图 16-2)。绕线圆柱和轭式容器的设计使其能够在爆炸前泄漏(Haerkegaard 等，1984)。

• p.150 •

进行 HIP 烧结陶瓷部件的典型支承模具为石墨。通常采用形状为圆柱形的垫，对较小的炉体整个空间垫整幅的石墨垫，较大直径的炉子则每个平面上搁放 7 个拼成一体的垫。石墨与陶瓷的接触面上有 BN 涂层，有时也与钼片合用。

16.3　陶瓷 HIP 工艺

在许多情况下，HIP 为解决陶瓷致密化及成型的难题提供了唯一有效的解决手段。如图 16-3 所示，HIP 工艺在高温下采用了均匀和多向的压力，提高了致密化，因面使颗粒间相互连接。

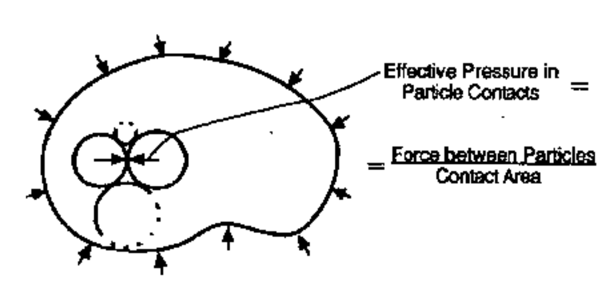


图 16-3　HIP 工艺的关键组成，多孔粉体(例如粉末颗粒)受等静压力 p 的作用，在温度 T 及时间 t 该压力作用于不透气的气体屏障，结果是"接触粒子的有效压力"随 p 增加，这个压力在典型情况下极大促进了加工部件的致密度和成形的稳定性

采用惰性气体(考虑到成本及易获得，通常采用氩气)来传递压力，应防止气体进入要排出的孔隙中。

有几种不同方法来通过 HIP 生产成型部件。基于如何防止气体进入粉体孔隙，可分为两大类，"直接 HIP"及"烧结后 HIP"，其各自的特点如图 16-4 所示。

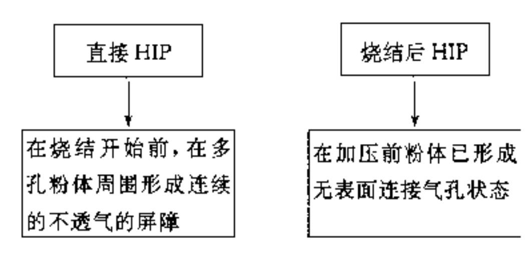


图 16-4 HIP 成型粉体为高密度部件原理

16.3.1 直接 HIP 方法

· p.151 ·

处理陶瓷的直接 HIP 的其它术语为“包封 HIP”,“玻璃包封 HIP”,“玻璃 HIP”,“密封 HIP”或“容器 HIP”。不透气的 HIP 包封材料必须在气体加压前将素坯密封好。用于包封的材料有金属、陶瓷,更常用的为玻璃。

16.3.1.1 预成型容器中的直接 HIP

该方法常用于粉末冶金制品的净尺寸生产,常使用片状金属或玻璃容器,这些容器具有与制品相类似的形状(面向粉末一方)。但是,考虑到粉体填充密度和最终密度的比率,容器通常需加大以补偿收缩。在 HIP 时,容器变形及粉末致密化会导至容器形状异常,采用计算机辅助方法调整这种异常情况已取得了较大进展(Seliverstove 等,1994),参见 16.5.1.1 节。对于采用金属容器的金属材料。对含有金属包皮的金属材料,HIP 后可采用机械研磨去除包封材料,直到接近其净尺寸(NNS),以满足应用所需。但该方法不适用于陶瓷材料,因为包皮与产品之间性能存在差异。由于机械加工会使对表面缺陷敏感的性能恶化,如陶瓷的强度,还有机械加工费用很高,人们热切希望能够对陶瓷材料进行净尺寸加工。

HIP 容器法对产品形状的控制用于大的 α-Al_2O_2 罐生产(H. T. Larter,1980),用来研究长期使用的核燃料抗蚀容器的技术可行性。约 1600kg,99.8%纯 Al_2O_3 粉末仔细地填充于低碳钢容器,低碳钢容器壁厚 3mm,长 300mm,Al_2O_3 粉末处于外、内径为 600/350mm 的空间。在 1350℃,150MPa 下 4h,获得了最大直径为 500mm 的完全致密陶瓷,公

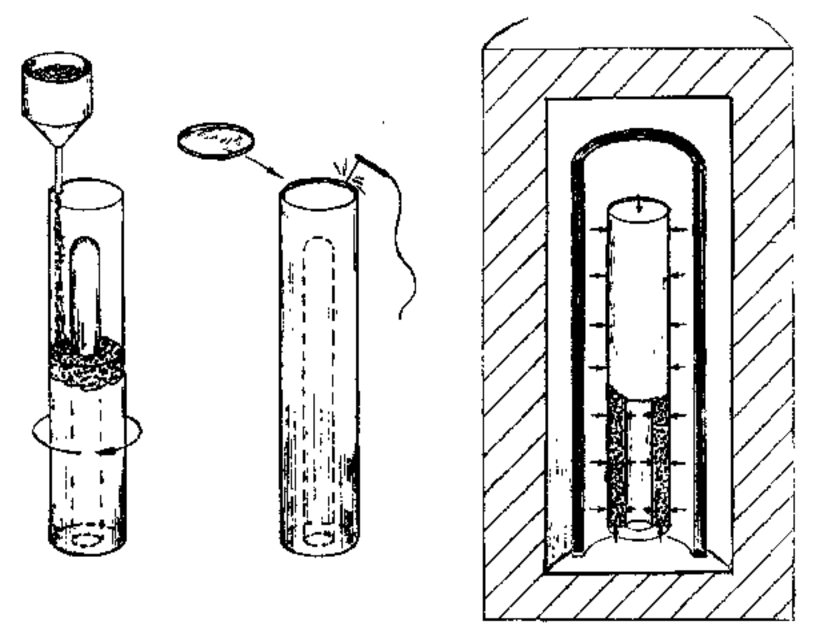


图 16-5 容器控制形状的 HIP 原理
左:粉末注入,中:容器封闭,右:HIP

差为 1—2mm(图 16-6)。这种情形下，此公差是可以接受的，但这要求一个有效的系统将 Al_2O_3 粉末均匀地填充入环形钢容器，而相对简单的也是需要的。

· p. 152 ·

对要求有较高处理温度的陶瓷，很难找到合适的容器材料来限制其与加工产品的反应，以及合理的耗费来满足最终尺寸公差。而且，将精细陶瓷颗粒填充至容器中很难获得所需的一致的粉末颗粒分布，这一点不象采用粘接剂系统(如注模成型和压力注浆)。

这些发现使得生产高性能净尺寸要求的陶瓷受到限制，但是用于制造如氮化硅(Richerson 和 Wimmer，1983)和氮化硼(Hoeinig 等，1991)的钽罐取得了较好的结果。

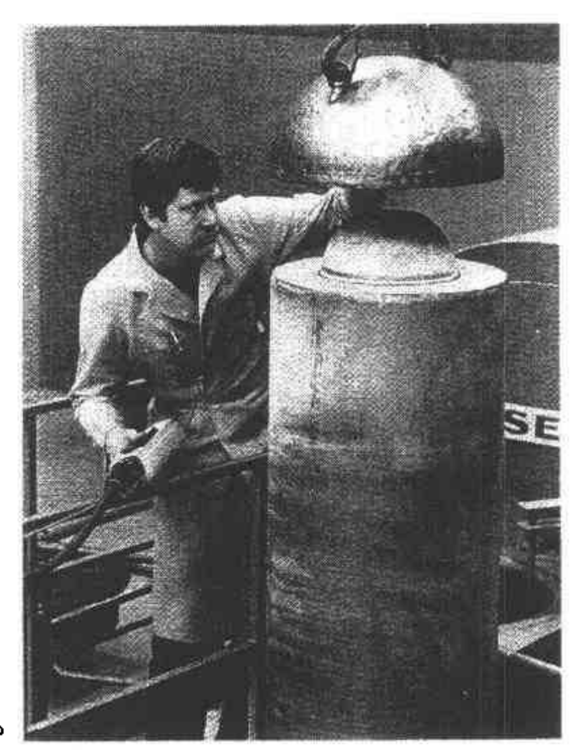


图 16-6 大尺寸高纯 α-Al_2O_3 罐。采用图 16-5 原理生产，用低碳钢容器。直径为 500mm、壁厚为 100mm 的罐正在进行装配，与一个类似成分制作的盖连接(见 16.7.5.2 节)

16.3.1.2 *形状由素坯决定的直接 HIP*

如上所述，HIP 是致密化与烧结材料的有力方法。但是，商业上更为重要的是 HIP 工艺具有生产形状复杂件以及形状轮廓分明部件的内在能力。因而粉末素坯的性质具有决定性影响，将影响 HIP 持续生产高精度产品的内在能力使用的程度(图 16-7)。

· p. 153 ·

形状控制 具有较好光洁度的产品， 形状能够由素坯成型方法获得要求成型方法在 · 颗粒分布及定向 · 坯体边界形状 上一素坯粉体成型方法的例子有 (或多或少以满足上述要求) 注射成型、注浆、压力注浆、CIP+素坯机加工、干压成型…

图 16-7 确保高精度零件重复生产对素坯成型过程的要求

在理想的 HIP 工艺中，纯粹的等静压力仅施加于坯体边界，坯体的应力状态由外部压力与烧结机理产生。无重力条件和耐压的气体包封，不会产生剪应力，能够满足这些要求。

· p. 154 ·

图 16-8 左边和右边工艺路线的主要不同在于，工艺过程中在素坯上施加高等静压力时间的早晚。直接 HIP 方法能够利用收缩和致密化阶段的压力效应。post-HIP 则需要坯体达到 91%～97%T.D. 方能采用(即所有内部气孔均与坯体表面隔离)。显然，直接 HIP 也能控制烧结至同样的密度水平，但对于形状的控制，优点就不那么明显。

在直接 HIP 中，高的气体压力经由包封体传至多孔坯体表面，使坯体变得十分坚硬，同时对外部影响不敏感。这对于致密化初始阶段颗粒间连接十分弱时是很重要的。H. T.

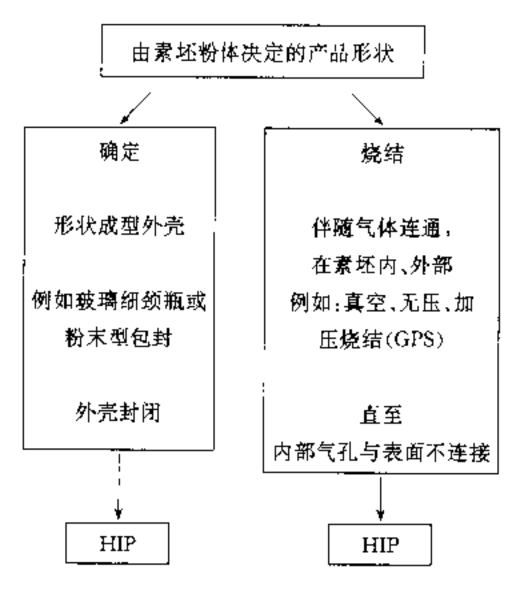


图 16-8　形状由素坯决定的 HIP 方法
左边为直接 HIP，右边为 post-HIP

Larker(1985)提出了对这种出乎意料的尺寸一致性的解释，见 16.6 节生产实例。经由玻璃包封传递给多孔粉末边缘的等静压力对接触颗粒有效压力的影响很大。因此，由重力引起的张应力分量(通常产生变形)实际上可以忽略(图 16-9 点线)。

在典型的玻璃粉末包封的 HIP 中，整个收缩和烧结过程气体压力紧密作用于粉体上。多孔粉末体的刚性可以想象为一袋真空包装的研磨过的咖啡。然而，陶瓷粉末要硬的多，其边界的压差是好几千倍(就好像马里亚纳海底部的等静压力一样)。

与之相反，无包封烧结、sinter-HIP 或气压烧结(可顺序视为烧结和低压 HIP)则不能利用压力效应。因为在气体压力作用前，大部分的收缩和致密化过程已完成。应注意的是，在包封 HIP 中，若部件已充分致密化或部件内已有均匀压力系统，则也不存在压力效应。

与任何其它烧结工艺相比，包封 HIP 工艺的本征特性实际上能够使均匀的粉末坯体制成形状复杂的致密陶瓷并达到更好的尺寸精度。在素坯粉体出现明显收缩前将其包封是十分重要的。进一步的要求是包封材料要“软”，不致改变坯体形状。

• p. 153 •

H. T. Larker 等(1977)第一次报道了此原理用于氮化硅的制备，采用易变形的高硅含量玻璃容器[第一项专利应用则在数年前。见例，Adlerbom 和 Larker(1974)]。该方法仍适用于材料样品。采用 Vycor 玻璃(这种玻璃的软化特性比石英玻璃使用效果好)试验条件能够特别好地限定材料样品形状。热抽气可在相对较高的温度下进行(约 1000℃)，如果需要的话，在包封前可反向充一定数量的气体进入玻璃容器(图 16-10)。但是，该方法不适合用于有弱结合突出部件的样品。将粘性玻璃容器加于坯体时，玻璃容器会使素坯破裂。

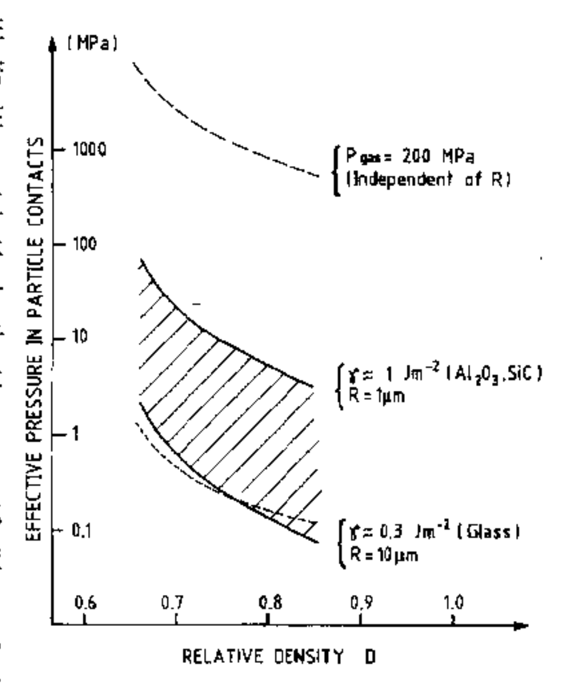


图 16-9　由 HIP 气体压力(点折线)和烧结机理(实线)产生的接触颗粒有效压力。水平梁长高比为 10 的具有张应力成分的例子也显示在图中

对于透平叶片这类形状，采用氮化硼粉末来填充粉末坯体和玻璃容器间的空间(Boehmer 和 Heinrich，1980)。粉床最好与粉体素坯有相同的相对密度，以减少形状变形。氮化硼的进一步作用是提供样品与玻璃的化学隔离。

具有更低软化点的玻璃容器，如 Pyrex，用于包裹于氮化硼床和钼片的样品。例如，氮化硅/氮化硅连接试验(Shimada 等，1984)。

• p. 156 •



图 16-10　使用易变形高 SiO_2 含量玻璃容器(细颈瓶)包封的 HIP 工艺步骤。采用橡胶袋冷等静压(CIP)将 1%氧化钇添加剂的氮化硅粉末压成圆柱，对坯体进行机械加工(左)。抽真空及包封后的容器待 HIP(中左)。HIP 工艺中途玻璃容器被加热到玻璃软化后(在 1300℃)，加压使玻璃与坯体形状一致(中右)。1750℃，200MPaHIP 处理 1hr 后完全致密的零件，喷砂打磨(右)

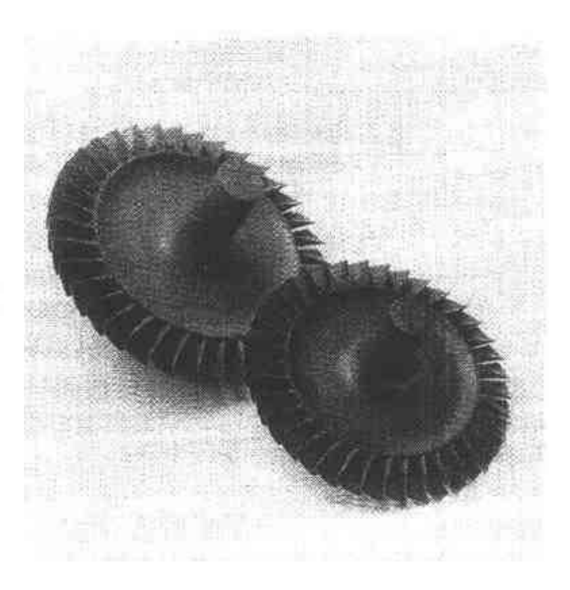


图 16-11　氮化硅轴向透平轮素坯由注射成型制造(左)。玻璃颗粒包封。1750℃，200MPa，HIP 1h，喷砂抛光(右)。37 个叶片的边缘约 0.3mm 厚

采用玻璃颗粒的包封技术(见图 16-8 左)取得了更广泛的工业应用(H. T. Larker，1979)，这种包封技术用于图 16-11 的复杂轴向透平轮的热等静压。工艺流程图示于图 16-12。专利文献中介绍了颗粒类型包封的各种应用。Isaksson 和 Larker(1977)，Adlerborn 和 Larker(1971)，以及 Heinritch 和 Boehmer(1989)报道了单层和多层技术(图 16-13 上)在反应连接的氮化硅坯体(Heinritch 和 Boehmer(1989))中，纯的和高掺杂量的氮化硅粉末层各自用作内/外粉末层，在氮化硅素坯上的高、低熔点玻璃也可实现类似功能(Adlerborn 和 L，1976)。

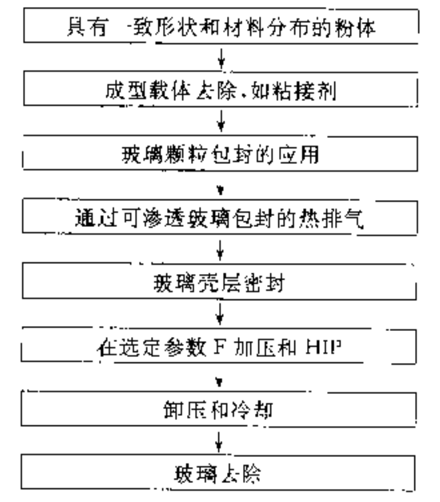
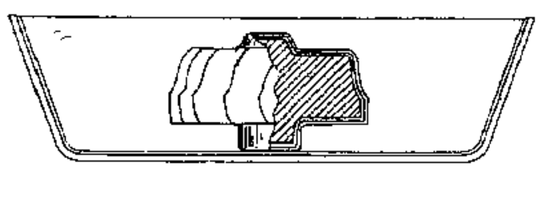


图 16-12　玻璃颗粒包封和 HIP 工艺流程图



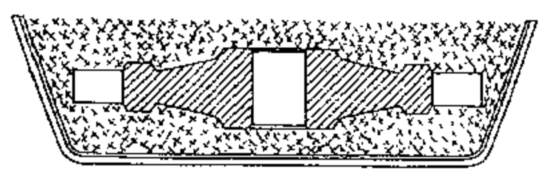


图 16-13　颗粒型包封的两个原理：单层技术(上图)和采用装有玻璃的开口容器的技术(下图)

Adlerborn 等(1978)报道了采用开口容器盛装玻璃的技术(图 16-13 下图)。这种情况下可使用低粘度的玻璃。为了控制可能的反应和渗透现象,在包封系统中采用含有一定氮化硼粉的分离层,并做为包封系统的一部分。热等静压以后玻璃包封可机械去除,例如,喷砂法,该法也报道用于多层陶瓷/陶瓷结构(Heinritch 和 Boehmer(1989))。与陶瓷接触时,喷砂必须小心,否则会急剧地降低表面强度。也可用化学法与特殊制备的玻璃共同使用。也可采用热震法去除玻璃,但如某些文献中提到的那样,由于玻璃中的裂缝很容易扩展到陶瓷中去,因而不推荐这种方法。

· p. 157 ·

包封热等静压使组分选择有更大的自由度,特别是在制备具有良好高温性能的材料(Tanaka 等,1992)以及复合材料的时候。在热机中的氮化硅透平转子和定子生产上也有广泛的适用性。当前美国重要的氮化硅热机材料如 NT-154,NT-164 和 NCX-5102(Norton/TRW),GN10(Garrett Ceramic Components)和 PY6(GTE Labs)全部采用玻璃包封 HIP 处理。

Pujari 和 Tracey(1993)报道了 HIP 材料特别的性能。例如,NCX-5102 通过选择初始粉末,仔细地优选素坯成型与烧结,可获得显著成果。材料成分为 Si_3N_4-4%Y_2O_3;采用玻璃包封 HIP 烧结,得到室温平均抗拉强度为 997MPa(320 拉伸测试棒,直径为 6mm)的结果,对具有本征缺陷的测试棒的代表强度的数据处理($n=170$),不符合 2 参数的韦伯模数。但是,3 参数韦伯模数能较好的表示强度数据,其阈值应力为 665MPa(图16-14)。

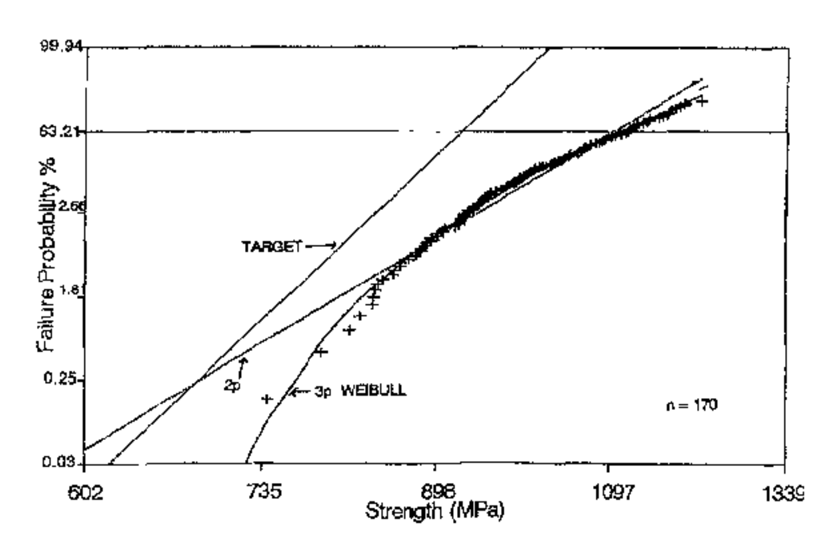


图 16-14 Norto NCX5102 氮化硅 6mm 直径测试条的 170 本征抗拉强度数据的韦伯曲线。材料采用胶体工艺和玻璃包封 HIP。标记"靶"的线代表平均抗拉强度为 900MPa 的 2 参数韦伯模数为 20

16.3.2 已烧结素坯的 Post-HIP

图 16-8 右边的另一种方法,即 Post-HIP,也可称为"无包封 HIP","Sinter-HIP","烧结加 HIP",早在 70 年代初期就获得了广泛商业应用。大量烧结的碳化物制品,如轧钢机用轧辊即采用烧结后致密化,液相烧结的部件达到>99%T.D.。由于残余气孔与表面分隔开来,因而高压气体氩能够与工件表面直接作用,对内部气孔的封闭有较好的作用。

HIP 处理后某种尺寸的孔隙出现频率减少了两个数量级。

无包封 HIP 在 HIP 陶瓷中是一个广泛应用的方法。这一方法尤其适合于氧化物陶瓷并成功地用于氧化物陶瓷刀片的生产，如氧化铝基材料（即以氧化铝为基体材料，掺杂其他氧化物，而不是在氧化铝上进行氧化涂层）。在 Mn-Zn 和 Ni-Zn 铁氧体中，无孔隙可增加磁导率、饱和磁导率和抗磨损性。所获得的细小单一的晶粒尺寸，使得频率特性更好，铁氧体噪音更低。在压电陶瓷中，例如用在振荡器，其细而匀的晶粒有利于薄（50μm）圆片的制备工艺。为了提高强度和获得无缺陷的表面，无孔隙是十分重要的。

• p. 158 •

在热等静压前，必要的预备条件是将材料制品预烧结至理论密度的 91％－97％的密度，以使孔隙不与工件表面联通，这样，热等静压可以将气体压力直接作用于零件表面。对许多材料来说，气体组成也很重要，将在 16.4 节讨论。

预烧结至高密度的必要性限制了材料的组成，只有那些能够烧结到所需的密度，而显微结构、相组成、外形等不致产生不能接受的恶化的材料才行。对许多高温高强度陶瓷也存在其他限制条件。例如，在预烧的氮化硅中，形成了长柱状 β-Si_3N_4 晶粒，这些新颗粒通常形成了很强的刚性互锁结构。

对于掺钇的系统，几位研究者（Ziegler 和 Woetting，1985；S. S. Kim 和 Baik，1992）认为，不论陶瓷体的预烧密度如何，随后的 post-HIP 仅仅能将密度提高几个百分点。考虑到纯柱状 β-晶粒的高强度和低的蠕变速率（通常只有在烧结到 91％T. D. 才能发育良好），这并不令人奇怪。根据 Ritzhuapt-Kleissl 等（1992）的报道，在气孔封闭阶段之后就立即进行 HIP 可获得较好的结果。

对于掺氧化镁的氮化硅，致密化过程要有效得多。通常致密化与受处理时间成正比关系，一般为 6 小时或更长。如果存在体积分数足够高的晶界玻璃相，对两个掺杂合金系统致密化均能提高，有时大量的晶界相会挤压到内部的孔洞中，在大多数情形下这都是不提倡的。据 Kito 等人（1991）报道，降低压力能减小这个效应，也可以在加压时提高温度（对于碳化钨钴系统，降低温度到低于液相点，能产生较好的封闭孔隙，不会将钴挤进大孔洞）。

在碳化硅材料中，预烧阶段形成的晶粒通常阻止进一步的致密化。但是，如果在预烧阶段限制晶粒长大和使用细晶粒材料，post-HIP 也能取得好的致密化效果（Hunold，1985）。

16.3.3 准-等静压 HIP 方法

已有许多关于用加热陶瓷粉末压实体以及/或者玻璃混合物（用来传递压力）来包裹素坯的报道。加热模具内或外部后，以正常或缓慢方式施加压力，得到近似等静压条件。这种方法在实验室证明是快速和有效的（世界报道，1989）。一种称为 ROC（快速多向固化）的工艺是通过加热模具外部而使用最少量热量，这一工艺已用于陶瓷刀片的生产，在初始阶段，将装有样品（成型素坯）的流体模具加热到指定温度，模具位于充满氩气的炉子中，持续一段“保温时间”以获得一致温度。玻璃流体模具从炉中取出后，置于有压力的罐形模具中，压力通过活塞施加，时间为 3—5s，压力达 830MPa。流体模具经受了塑性流动，以准等静压方法将压力传递至样品，样品主要通过塑性变形致密化。压力释放后，将模具从压机中移出并冷却（Pyrik 和 Pechenik，1988）。

• p. 159 •

16.4 气体种类的影响

在所有不同种类的 HIP 工艺中，与陶瓷材料有化学接触的气体影响因素都扮演着重要角色。如果能更多地考虑到气体热力学(Ishizaki,1991)，许多观察到的现象能更好的理解，见 16.5.1.2 节。反应物气体分压的存在与否以及气体总压是重要的变量。

16.4.1 无包封 HIP

无包封 HIP 通常使用惰性气体，常为氩气。在某些情况下，则倾向于选择化学性质活泼的加压气体。在惰性气体中，一些氧化物材料会发生轻微的还原，引起脱色，而使性能恶化。氧分压能够用作“白色 HIP”如氧化锆或氧化铝(Manebe 等 1991)。氧化物超导体也在类似条件下进行 HIP。对于那些在烧结温度下倾向于分解的材料，提高气体分解产物的分压，可以减少或消除分解。氮气用于无包封 HIP 氮化物陶瓷，常用纯净氮气，但当使用混合有 7%Vol 氮气的氩气，可以进一步提高致密度和减小由于无压重新加热至高温引起的膨胀。这样，可以防止过量的氮气溶解到玻璃相中(S. S. Kim 和 Baik,1992)。

除了上面提到的两个方法外，埋粉法也是很常用的(采用化学活性的气体，充分加压或部分加压)，这种方法广泛用于 HIP 氧化物功能陶瓷如铁氧体和钛酸铅。与坯体成分类似的粉床紧密填充，但应考虑提供所需气体所占空间。在实际应用中，宁肯使用坚硬一些的粉床，以保证成品不致变形，而当料块切割成所需尺寸时，不发生变形。具有复杂形状的工程陶瓷部件，由于部分浸入粉末床的原因(例如透平轮)，可能因粉末床与收缩部件反应使部件变形(H. T. Larker,1984)。

在使用气氛不完全为惰性气氛时，必须选择耐久的炉体材料，尽管这样仍会使炉子元件如热电偶的使用寿命减少。需要重点了解的是，压力气体中的少量杂质随着压力的增大会变得非常活泼，从而与炉体或工艺材料反应。

• p. 160 •

16.4.2 直接 HIP

对于不透气的气体屏障，如果采用金属包封，应在<1000℃使用，使用玻璃包封则可在 1000—1300℃。重要的是要理解这个隔离屏障有以下两个作用。

首先，它使材料与加压气体化学隔离，使加压气体中的微量物质(如前一节所述)的化学行为不会影响和劣化粉体材料性能。另一方面，粉体中形成的任何气体不会逃逸。对氮化物材料来说这有很大好处，因为氮化物倾向于在所需致密化的高温发生分解。气体分解产物包含在包封中，包封由高压气体支持。当包封内达到平衡压力后，分解停止。这对于扩散焊接是有利的，可以防止界面气体填充的孔洞形成。例如，氮化硅与金属焊接倾向于形成硅化物。

对于要求在最后致密化前去除气态反应产物的材料，必须进行预处理。例如，对于含氧化物和含碳的材料(如许多碳化硅粉末所要求的)必须在包封前去除碳氧化物。

为避免有害物质陷入材料中，应合理选择粉末及坯体的处理方法。氟(源于对粉末进

行 HF 酸处理以去除铁杂质)就是很难去除的一个例子,在典型的包封温度下,仍吸附于材料表面(Hermansson 等,1988)。如果不除去吸附于粉末表面的湿气,将会引起如氮化硅材料的高温性能劣化。如图 16-6 所示的 Al_2O_3 罐,如果吸附的水分不能降低到<200ppm,就会出现晶粒长大(H. T. Larker,1980)。对含有更高水分量,在 1350℃HIP 时,出现了另外一种均匀的微观结构,微米级晶粒尺寸的晶粒中有一些异常长大的毫米级的柱状 α-Al_2O_3 晶粒,同时抗弯强度也降低了几乎一个数量级。

16.4.3 其它特殊处理方法

Seino 等(1989)指出了一条令人感兴趣的途径,用于控制玻璃包封 HIP 高 Tc 值超导陶瓷 Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 氧的化学成分。通过使用 PbO/PbO_2 系统,他们成功的地制造了具有所需氧平衡的高致密材料。该材料不需进行以前认为必需的氧化气氛处理,就有好的超导特性。Richards 和 Benfor(1991)采用硼硅玻璃包封,BaO_2 作为氧施主,HIP 高 T_c $YBa_2Cu_3O_{7-x}$陶瓷,HIP 后他们也在这个材料中获得高的超导转变温度。

• p. 161 •

Koirumi(1988)报道了高压自蔓燃烧结(HPCS)TiB_2。通过冷等静压,将金属和无定型硼粉末混合物制成棒状物,在真空下玻璃包封中与钨加热丝一起密封(如 Shimada 等(1984)描述的类型)。玻璃加热至软化,100MPa 氩气压力施加于装配体上,混合物用钨丝通电点燃。当金属钛过量时,取得最好的致密化效果。

R. Larker(1992)报道了处理温度范围 1900—1950℃(比共晶温度高约 300℃),玻璃包封 HIP,合成时有多达 50%体积液相,获得了好的一致性。冷等静压混合好的等摩尔氮化硅和二氧化硅粉末(不添加其他氧化物)的块有 90%以上转化为氧氮化硅。这种材料在 1700℃以上一个大气压条件下分解,处理条件为 200MPa/1900℃/4h 和 1950℃/2h/HIP。

16.5 理论工具和质量保证

16.5.1 HIP 理论发展

近年来,HIP 技术迅速发展。对 HIP 工艺的基本理解也有较大进展,如使用"HIP 图"和"HIP 相图"。对于技术的了解使得能以系统的方式选择工艺参数(压力、温度、时间),随着时间不同,改变压力和温度以得到最佳结果,如材料性能和产品形状的精度。对于热等静压复杂过程的研究有两种方法:宏观力学模拟和微观力学模拟。可以比仅凭经验的结果更好地预测 HIP 产品的最后形状和密度。

另一个重要的方法是考虑分析不同气体高压时总压或分压的热力学条件。这些条件不仅影响致密化,而且影响相转变和化学反应。修正的 Ellingham 图是非常有效的工具,可称之为 HIP 相图(Ishizaki,1990)。

考虑到对尺寸的控制,和得到理想条件的可能性,致密化坯体的温度分布和不透气包封的性能都不应该忽略(见 16.3.1.2 节第二段)。在这些条件下,可得到高的尺寸精度和低的成本。

16.5.1.1 HIP 机理模型

在微观力学方法中,粉末致密化行为的速率方程由诸如单个晶粒、颗粒及周围环境的

蠕变、扩散等物理方面而决定。Hell 等(1985)提出了致密化速率方程，画出了 HIP 机理图，通常称为 HIP 图。提出的方程在相对密度低于和高于 0.9 是不同的，这个机理考虑了晶界扩散，晶格扩散，蠕变指数，后一种情况还考虑了晶界扩散。Li 等(1987)研究了 HIP 期间形状的改变。在常温常压下 HIP 的致密化能够令人满意的模拟。但是，实际上加热到选定 HIP 温度的瓷体的热流很慢，在正常的 HIP 条件下，温度梯度是不可避免的。如果粉体密度前沿是压力下快速加热形成的，会产生大的形状改变。本文分析指出，致密化速率高于特征的热流速率，致密化前沿的行为采用一维热流场模拟。有限的试验确认了这些规律。

• p. 162 •

在宏观力学方法中，粉体被视为连续体。粉末致密化行为模拟的基本方程建立在对多孔材料塑性理论进行修改的基础上。孔隙率或相对密度通常作为内部变量。采用有限元热传导法来进行温度计算，其中将比热及热传导率的变化看作是相对密度和温度的函数。

为表示正确的行为特性，基本模型必须建立在正确的试验结果上，可采用适用于 HIP 炉内的热膨胀仪来测量净膨胀，即所谓 HIP 膨胀计(Traeff,1990)。所研究的粉体密封于圆柱型 HIP 容器中，容器几何尺寸对测试是十分关键的(Dietre,1991)，因为容器的变形很容易给出不正确的结果。在其它直接测定下收集的数据，采用扭曲测试所得的畸变对陶瓷材料来说存在问题。但不加压测试能够评价压缩时膨胀与变形的比率(Svoboda,1994)，轴对称零件计算所得和实验获得的形状有较好的一致性，计算时间仍然很长(Svoboda 提到对圆柱试样需 10h)。

16.5.1.2 HIP 相图

HIP 中高等静压力及形状不仅影响致密化和形状保持性，也影响相转变和化学/物理反应。HIP 时的烧结条件，诸如高的总压力或与坯体表面接触的气体分压，产生特殊的热力学条件。为了更好的理解与利用 HIP 工艺的潜力，应更好地考虑与理解这些条件。

Ellingham 相图通常能形象地指明在任何温度下金属及其氧化物中平衡的氧分压(见 Gaskel,1973)，在涉及到极高压时必须重新绘制。这种修改的图称为“HIP 相图”，Ishizaki (1990)描述了一种绘制方法。只需考虑气体反应物和反应产物的体积变化，并假设每种气体为理想气体，在给定压力下画出以温度为函数的反应 Gibbs 自由能。

• p. 163 •

除了作为将等静压力传递给工件的介质外，气体的影响是很重要的(但人们了解的很少)，因此，前一节(16.4)给出了这方面的实际例子。HIP 相图实用性的进一步例证是氮化硅基体中陶瓷/陶瓷与碳纤维的复合。相图表明(Celis 和 Ishizaki,1991)在包封 HIP，碳化硅在低于 2200K 时是不能得到的(但是在普通烧结和热压中是能得到的)。

16.5.2 质量保证

对 HIP 制备的陶瓷零件的质量控制，不仅涉及到装运前的检验控制，而且在所有的步骤中都应有质量检测保证。按照目标进行工艺优化的技术，使得各项工艺更有效、更可控制、更可靠。工艺技术知识是控制与保证产品质量的关键。如果可能的话，工艺参数效应列于表中，文献中称之为“工艺图”或“响应面”，工艺参数的变化或不可控制参数的变化

对产品性能的影响会最小。

必须遵守质量控制的基本原理,即在一定时间间隔内检测仪器与传感器(与标准仪表校对),特别主要是HIP中的高温测量传感器。

16.6 一些应用和它们的特征

一些应用实例,主要是post-HIP技术,已经在上面提到,例如切削刀具和一些电子陶瓷。一个新出现的工业应用,只有HIP工艺才能获得高性能的氮化硅轴承球(图16-15)(Cundil,1993)。采用玻璃包封HIP和较少的晶界相制得的氮化硅,与具有较多添加剂的氮化硅相比具有很好的耐疲劳和抗滚动摩擦性能(Lucek,1990)。

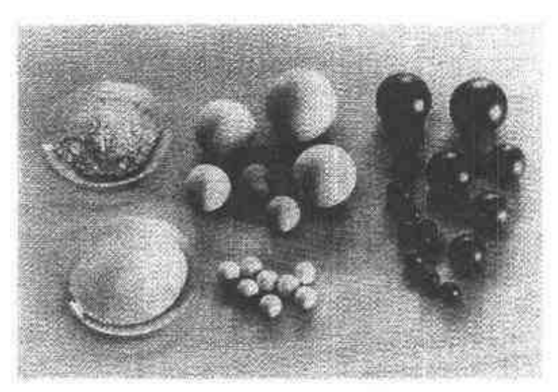


图16-15 玻璃包封HIP制备的半成品和接近于净尺寸的氮化硅球(右),左边是起始原料,中间是预成型的坯体(courtesy of SKF)

另一个出现的工业应用领域是小的高精度零件,如纺织机械(图16-16)。其在应用中有许多优越性,HIP氮化硅基陶瓷主要是精度高(与烧结氧化铝相比),烧结后不用机械加工。采用注射成型素坯(能达到很高的均匀性与精度)和玻璃粉末包封(易变形而不限制陶瓷坯体的收缩),这显然达到了最理想的条件(H. T. larker 等 1993)。59.7mm长的氮化硅弯曲线规(见图16-16的上部)已经生产了00 000个零件,在批量768个零件中,长度的标准离差仅为42μm或0.07%。

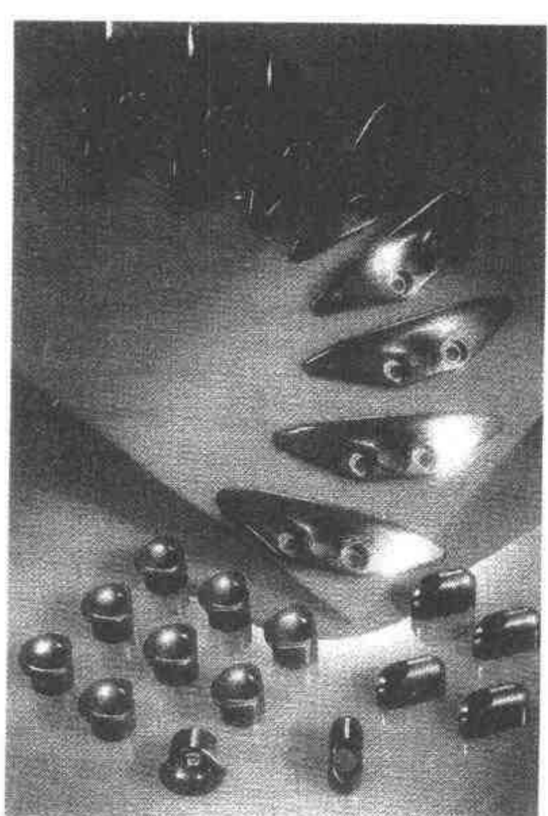


图16-16 用于高级纺织机械、系列生产的高精度氮化硅零件,注射成型,玻璃包封HIP,振动抛光的净尺寸零件

p.164 •

如要达到0.07%的低尺寸变化,就要求

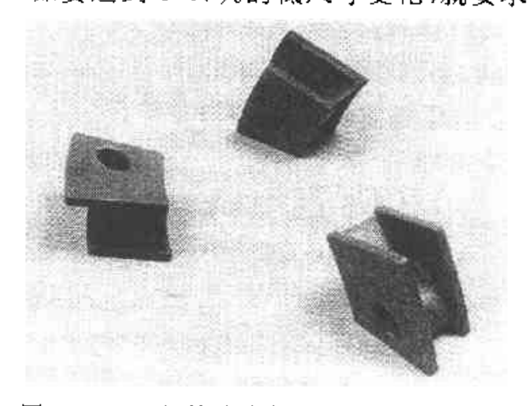


图16-17 飞机辅助动力单元气体透平机上的静叶片,零件为GN-10氮化硅注浆,玻璃包封HIP致密化

素坯密度离差只能为万分之几，这实际上就要求素坯在烧结中不产生什么变形，这一点从基本致密化方程看是十分明显的。HIP 后，最后密度的标准离差仅为万分之几。对于这个特别好的尺寸一致性的解释，能在包封 HIP 的条件中找到，见图 16-3 和图 19-9 及 16.3.1.2 节。

用于飞机燃气机的热气路零件要求全面的测试和质量保证程序。氮化硅叶片（图 16-17）已成功通过了飞机（气体透平驱动发电机）的 Apus（辅助动力单元）测试，与高温合金相比主要优点在于它的抗磨蚀性。

16.7 扩散焊接

在 50 年代，HIP 技术的最初发展源于核反应堆的铀氧化物燃料包覆锆合金的需要。HIP 用于连接的主要目的是不同金属合金的扩散焊接，如奥氏体钢和铁素体钢的焊接。

• p. 165 •

HIP 工艺能用于陶瓷与陶瓷或陶瓷与金属的连接（当然也用于金属与金属间，但这超出了本书范围：一种或所有焊接材料均可为充分致密化的中间态或坯体状态。根据 Nicholas（1991），大型 HIP 设备的使用，使批量生产的扩散焊接更加可行，同时增加了可以焊接的几何尺寸范围。在本节中，重点是陶瓷/金属焊接。但是也会提到陶瓷/陶瓷连接的例子，二者均采用完全致密的素坯。

在对连接的耐久性有很高要求的应用中，基本的选择是固态扩散连接形式。这是因为减少了反应层形成的可能性，反应层通常有较低的力学、化学性能。对于可靠连接，另一个很重要的方面是经历过连接热处理后，连接材料仍然能够保持所需微观结构（或有可能通过后继的热处理将其恢复）。对于刚度与热膨胀系数相差大的材料的连接，要考虑的第三个方面为减小残余应力。通常起因于从焊接温度冷却或使用热循环时产生的热应变所致。

16.7.1 扩散焊接的模型

在扩散焊接中，重要的是连接表面的接触程度，因为在原子尺度上没有绝对平的焊接表面，平面须经过幂律蠕变和扩散来彼此适配。接触程度由三个方面决定：表面的粗糙度、在连接温度材料的屈服/蠕变行为、以及加于接触面的压力水平。另外一个重要的因素是材料、杂质/或界面处陶瓷添加物间的反应活性，以及与周围空气反应连接的可能性。

Hill 和 Wallach（1989）发表了迄今为止最准确的扩散模型。他们的模型可用于任何单相，并具有金属键的材料。他们提出的是椭圆空洞形状，而不是早期采用的圆柱。微观图表明，空洞有相对低的长径比（高/长）支持了上述假设。模型考虑了七种机理对消除空洞的贡献（也用于压力烧结）：引起初始接触变形的塑性屈服，幂率蠕变，从界面源到颈部的体积/界面扩散，从表面源蒸发到颈部凝聚，以及从表面源到颈部的体积/表面的扩散。

在起始阶段，塑性变形使得接触面积迅速增加直到施加荷载达到平衡，即在连接温度局部压力低于屈服强度。剩下的六个与时间有关的机理共同作用，形成全部焊接。对于有类似金属键的单相物质如铜，α 铁或 γ 铁，在完成屈服后，主要机理或为幂率蠕变晶界扩散或为表面扩散。他们的模型考虑了晶界数量的影响（取决于晶粒尺寸）和所加（单轴）压力于具体晶界处夹角引起的化学势的变化。但未考虑氧化物表面和金属间相形成的影响。

这些在金属与非氧化物陶瓷的连接中是十分重要的。

• p. 166 •

16.7.2 影响扩散焊接的参数

在扩散焊接三个主要的工艺参数(温度、时间和压力)中，通常认为温度是最重要的，因为它对屈服强度、蠕变和扩散的动力学影响很大。以后将讨论到，陶瓷/金属焊接大部分工作是研究如何限制由于热膨胀系数(CTE)的失配引起的开裂，在 Akselsen(1992)关于陶瓷扩散焊接的综述里，据称焊接的最佳温度为残余应力(冷却后出现)引起强度的降低与因为孔隙减少引起强度增加相平衡的温度点，焊接时间主要影响反应层厚度，反应层厚随焊接时间呈抛物线增长。

在研究中通常不考虑施加压力的大小和方向的影响。一个似乎合理的解释是扩散焊接常在真空炉中单向压下进行，因而对压力的限制主要避免在焊接温度出现宏观扭曲，对于 HIP 扩散焊接不存在这个严格的限制，它允许在焊接温度下压力超过材料的屈服/蠕变强度。根据 Suganuma(1990)，Si_3N_4/M_0 焊件(10mm×10mm 面积)能在 100MPa 下 HIP 焊接，不引起宏观变形，而在 27MPa 下热压使钼变形而不能焊接。

考虑前面一节讨论的 Hill 和 Wallach 模型大部分机理(7 个机理的前 4 个)，均直接或间接地与施加压力的大小有关。

16.7.3 HIP 扩散焊接

在陶瓷/金属焊接中，施加于要连接材料的零件包封上(在密封与施加压力前抽气)的高等静压力(通常为 100—200MPa)，使得接合界面的金属塑性变形并与陶瓷表面配合。在焊接温度与所施加的 HIP 压力相比，金属合金的屈服强度较低，因而对多数超合金，增强沉淀物在这个温度溶解，大部分的空洞消除，主要为屈服引起，随后为幂律蠕变。

R. Larker 等(1992)表明两种超合金，Hastelloyx 和 Incoloy909，能够在相对较低温度(900℃或 1000℃，200MPa，1h)与多孔(10%)粗糙表面的 SiC/SiC 连续纤维复合材料进行 HIP 扩散连接，但是，操作证明对高温合金(特别是 Hastelloyx)800℃的温度太低，不能使金属塑性变形及与粗糙的陶瓷面配合，复合材料堆垛的 SiC/SiC 纤维交织结构，碳化硅基体通过化学气相浸渍(CVI)沉积，尽管未按照通常 HIP 循环早期增压前先将温度升高以减少高温合金的屈服强度的步骤，材料经过扩散焊接步骤而未发生损伤。复合体的粗糙表面及合理的设计，使得对 HIP 扩散焊接时与高温合金塑性变形产生的机械交联十分有用。

• p. 167 •

对于陶瓷/陶瓷固体材料的焊接，孔洞的消除主要依靠晶界玻璃相的蠕变，以及随后的扩散过程，对于素坯零件的焊接很明显致密化与焊接过程是同时发生的。

如果能够施加包封的话，焊接的零件并不局限于平面形状，合适的包封材料在 HIP 温度应有较低的屈服强度，与焊接材料不发生反应及能够方便有效的密封，在约 1000℃焊接时，可使用铜或低碳钢，更高温度可采用玻璃或氩。

与其它焊接方法相比，如活化金属钎焊或通常的真空单向加压扩散焊，HIP 的界面焊接过程在包封内的封闭系统发生(也见第 16.4.2 节)，加压包封防止了与炉子气氛发生的

不必要反应和由于释放气体形成空洞引起的性能恶化，如氮化硅与金属 Ni 焊接时倾向于生成硅化物，释放氮气，参见(1989)，Hetkinheimo 等(1992)。

HIP 扩散焊接的优点在于降低了焊接温度，导致材料冷却至室温时较低的残余应力和很薄的界面。如果陶瓷与超合金之间的化学稳定性能满足的话，较低的焊接温度有可能得到金属合金最佳微观结构。

16.7.4 陶瓷/金属的 HIP 扩散焊接

16.7.4.1 陶瓷/金属焊接的重要性

最近几十年结构陶瓷如氮化硅(Si_3N_4)和碳化硅(SiC)的高温应用促进了将这些材料与金属间高温合金焊接技术的发展。在高温(>800℃)下承受显著应力并且同时暴露于腐蚀性环境(如热机中的燃烧气体)的零件可望从这两类材料中生产。

由于结构陶瓷强度与其体积有关，以及生产上限制与耗费等，它们只能用于能够有效运用材料性能的场合，主要用于在某种机械应力及热应力条件下的高温或腐蚀性环境，在所有零件中高温合金性能达到要求，因为缺乏有效的方法将 Si_3N_4 与 SiC 与高温合金焊接，Si_3N_4 与 SiC 在高温环境的应用(如热机中)受到限制。

· p.168 ·

高温应用的接合件可采用机械连接(热收缩配合)、扩散焊接或活化金属钎焊，因为有效运用这些材料的要求接合件尽量位于热区中，接合区域必须能够承受使用时的高温热循环。对后两种方法，形成的接合处应承受更高温度，使用有效材料的设计组合与接合部位可达到的可靠性很有关系。

16.7.4.2 与陶瓷/金属焊接有关的困难

这两类材料接合处的构成很复杂，因为陶瓷与金属的结构与化学性质上存在差异，在结构中高温下使用的陶瓷/金属焊接的方法必须考虑两个主要限制，即高的残余应力和在焊接和使用时出现的过量反应区域，见 Elssner 和 Petlw(1990)，Pejryd(1992)Nicholas(1991)或 Suganuma(1990)人综述，根据 Pejryd(1992)和 R. Larker(1992b)，注意第三个限制条件的人很少，这第三个限制条件是经历焊接热处理后重新得到最佳微观结构金属合金的必须条件，这三个限制条件多多少少受到焊接方法本身及与它有关的参数(如温度、时间、压力和化学环境)的影响。

16.7.4.3 陶瓷/金属焊接件残余应力起源

CTE 的细微差异而引起的热膨胀失配(如铁素体和奥氏体钢之间或 ZrO_2 与奥氏体钢间)已经能够引起刚性连接件之间很高的应力，应力产生于焊接温度冷却下来或以后使用中的热循环，Si_3N_4 或 SiC(主要为强共价键，因而 CTE 比 ZrO_2 或 Al_2O_3 更低)和高温合金(抗蠕变面心立方结构使 CTE 比铁素体钢更高)的 CTE 失配已经很高。当刚性焊接时，热变力导致的很高的残余应力常使接合件断裂或扩展数百微米进入陶瓷基体[见 Yamada 等(1987)和 R. Larker 等(1989)]。

机械连接的使用(如在 Si_3N_4 透平轮心周围热收缩装配低膨胀高温合金筒)目前限制

在约 500℃的温度，因为高温时紧密啮合会松弛而低温时会超过屈服强度。

基于热收缩装配与扩散焊接或者活化金属钎焊混合的方法可允许连接件使用于更高的温度。

16.7.4.4 减少残余应力建议方法

人们已经作了大量的努力来减少残余应力，如添加金属夹层，特别是用于扩散焊和钎焊连接件，建议采用的夹层有三种类型：延展性金属，高熔点金属（低 CTE）及低膨胀合金。在文献中这三种方法常同时用来将陶瓷中的应力降至一个安全水平。

• p. 169 •

常提议的解决办法为改变金属一侧的成分，通过延性金属夹层如镍或铜（见 Yamada 等，1987；Brito 等，1989；Frisch 等，1991），和/或高熔点金属如钨、钼、钽、铌、铪（见 Suganuma 等，1989；Yanada 等，1987；Brito 等，1989；Frisch 等，1990）。不幸的是，很难防止疲劳和氧化（Pejryd，1992）。Invar（镍铁合金）和 Kovar（铁镍钴合金）的低延展特性使其限制在相对较低温度（分别低于 200℃和 300℃）。在对于 Incoloy（耐热镍铬铁合金）909 的研究中，R. Larker 等（1992a）发现在焊接中使用这种高温合金到 400℃以上仍然有相对较低的 CET，实际由于 400℃以上的可观的膨胀而降低了。

对于减少陶瓷中的应力而不产生塑性变形的夹层，如高熔点金属（W，Mo），夹层通常应较厚，甚至混合了塑性层时也这样（见 Stlganuma 等，1986；Yamada 等，1987）。在后者的工作中，他们对几种混合插入氮化硅和 Nimonic 80A 之间的金属钨、镍和铜作了有限元分析的计算。得到当钨夹层厚度达到 5mm 时残余应力会减小，但由于在高温时防止钨氧化十分困难，他们在扩散焊接的实验中采用包括 500μmNi＋800μmW＋500μmCu 的三层结构。

在 R. Larker 的一篇综述中他认为对于使用温度高（500—700℃）的 Si_3N_4/金属连接件的残余应力，通过改变连接件金属部分不能充分地减少 CTE 失配。

对于中间连接件减少残余应力的第四个想法为发展功能梯度材料（FGMs）（Okamara，1991），焊接材料之间的组分和重要的物理参数如 CTE 和杨氏模量等都呈梯度变化，因为在焊接温度下 Si_3N_4 和相关金属间的反应性，需要第三相来避免有较差物理性能的反应层的形成。

TiN 看来具有合适的物理化学性质，作为第三相来阻止 Si_3N_4 和纯 Ni 或 Ni 基合金的反应（R. Lsrker 和 Beckman，1994）。

16.7.4.5 焊接时反应层的形成

对于高温焊接的两种方法，即扩散焊接和活化金属钎焊，焊接金属之间和金属与钎料及夹层间都存在化学反应。反应层形成通常由反应的热力学与动力学参数决定，但也与焊接方法的工艺参数有关（如温度、时间、压力和化学环境）。氮化硅和碳化硅在焊接温度与金属反应生成硅化物、氮化物/硅化物的倾向比氧化物陶瓷如氧化铝大得多，下节将仔细讨论这两种非氧化物陶瓷与金属的扩散焊接。

• p. 170 •

16.7.4.6 HIP 扩散焊接形成的反应层

HIP 扩散焊接氮化硅与金属的工艺参数为 900—1400℃/50—200MPa/0.5—4h(见 Sugannma 等,1986;R. Larker 等,1989;Frisch 等,1991,1992;R. Larker 等,1992℃)。SiC 和金属的 HIP 扩散焊在 1160℃,103MPa 下进行 3h(Moseley 等,1991)或在 900—1000℃ 200MPa 下进行 1h(R. Larker 等,1992b),但大部分 Si_3N_4 或 SiC 与金属扩散焊接的工作是在真空中以较低压力单向加压(7—60MPa)进行的。

不同文章的焊接温度有很大差别,结果形成的反应层和金属合金微观结构变化也有很大不同。

R. Larker(1994)等研究了 Incoloy909 和 Si_3N_4 或 Si_3N_4/60Vol% TiN 复合材料 HIP 扩散焊形成的反应层(后者系梯度焊接)。焊接在 1200K(927℃),200MPa 下进行 4h,形成的反应层的最大厚度<1μm,小于扫描电子显微镜(SEM)的空间分辨率,因而采用分析电子显微镜(AEM)来研究所有样品中所观察到的两个反应相。第一个相为连续的约 100nm 厚的亮层,由许多沿着陶瓷/金属界面 TiN 小晶体组成,第二个相为半连续的暗层,由大晶体形成,深入到合金中,有不同厚度(≈100—500nm)。

采用定量 EDS(能量散射 X 射线谱)点微区分析法研究成分特性,沿直线穿过垂直于界面的晶粒,连续的微区间隔为 25nm,元素浓度由使用的薄层计算出,通过吸收校正和归一化到 100at%(不能探测到氢、碳、氧),因为直径约 6nm 的束斑穿透薄层(150—200nm)时扩展到约 25—30nm 直径,在连续点之间仍有轻微重叠,空间分辨率比早期 SEM 体积扩散偶定量点分析高约 2 个数量级(R. larker 等,1989)。半连续相宽晶粒的典型成分分布决定其为 G 相硅化物($Ni_{16}Nb_6Si_7$),对 Ni 有钴和铁的替换,对铌有钛的替换,如图 16-18 所示。

R. Larker 等(在 16.8.3 节引用)研究了 Incoloy909 或 Hastelloy X 与多孔(10%)SiC/SiC 连续纤维复合材料的 HIP 扩散焊,发现形成了相当厚的反应层,焊接在 900—1000℃,200MPa 下进行 1h。

· p. 171 ·

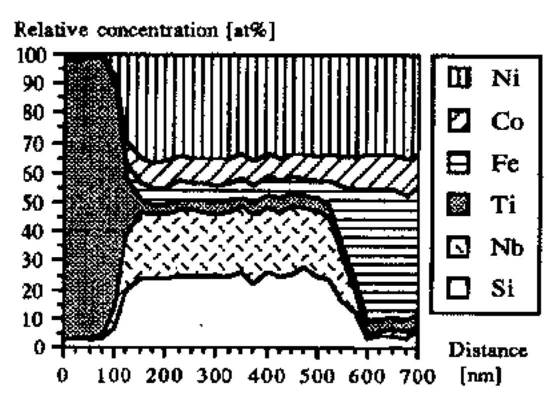


图 16-18 垂直于界面穿过半连续相晶粒的成分剖面图,采用 AEM 定量 EDS 微区分析(25nm 距离),忽略 N、C 和 O

与 Incoloy 909 在 1000℃形成的反应层由大量的高分辨区域组成,SEM 的 EDS 定量点测量采用 121 个点构成的直线,间距 1μm,垂直于反应层,其结果示于图 16-19 中。

整个反应层(约 100μm 宽)能分为 4 个区:一个 78μm 宽的区,由交替的 $(Ni,Fe)_5Si_2$ 层和 $(Ni,Fe)_5Si_2$ + C 层或,一个 6μm 区域由或者 α-Fe(Si)或者有序立方 α-Fe_3Si 构成,二者均有石墨沉积物,一个 4μm 的区域几乎完全由 NbC 和 TiC 组成,一个 14μm 的区域 Si 含量从 21at%到 15at%缓慢下降,在低于 1at%时有一个剧

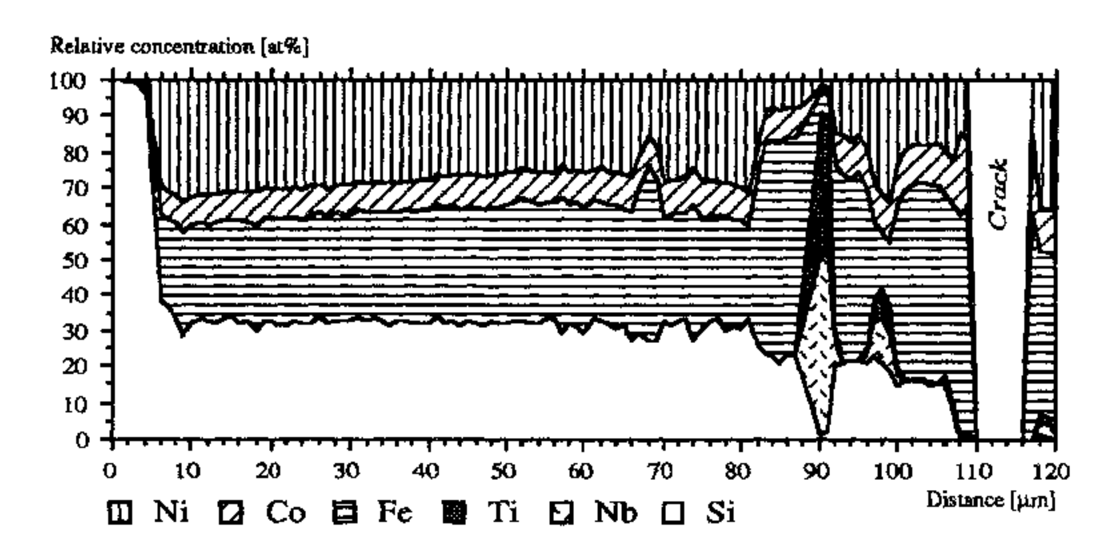


图 16-19　1000℃ HIP SiC/SiC-Incoloy 909 的界面成分剖面图
（忽略 C）。采用 SEM 定量 EDS 微区分析（间隔 1μm）

烈的下降，在平行于连接件裂缝的另一边则几乎马上达到 Incoloy 909 的成分。

与 Hastelly X 形成的反应层较窄（约 40μm），仅由 3 个区域构成：20μm 宽的区域，由 $(Ni,Fe)_5Si_2$+C 构成；一个 8μm 的区域由 $(Cr,Mb)_x Cy$ 和 $(Ni,Fe)_5Si_2$ 构成；一个 15μm 的区域伴随 Si 的线性减小，同时有 Ni 的增加，直到达到 Hastelloy（耐蚀耐热镍基合金）X 的成分。

反应层厚度的不同可解释为这些合金由不同含量的碳化物形成，因为碳化物能够有效阻碍 Ni 和 Fe 的扩散，Moseley 等（1991）也得到类似结果。他们发现 Incoloy 909 和 Incone l718 与 SiC/SiC 的反应有很大不同。Inconel 718 和 Hastelloy X 的碳化物组成约为 Incoloy 909 的五倍，他们的结果仅涉及到液态反应（HIP 温度为 1160℃），因而不可整个比较。

在类似条件下，SiC/SiC 复合材料比 Si_3N_4 更易与高温合金反应。根据 Rejrd（1992），这并不奇怪，因为在相关温度（常压及高压）Si_3N_4 与 Ni，Fe 的热力学稳性高于 SiC，但在更高温度（1100－1300℃），Si_3N_4 也形成有硅化物的很厚的反应层（Frisch 等，1992）。低氮分压会促进反应（Heikin heimo 等，1992），Brito 等（1989）在真空单向加压扩散焊接时也观察到这个现象。

・p. 172・

16.7.4.7　焊接热处理对微观结构的影响

在活化金属钎焊和扩散焊接中，焊接到陶瓷的金属合金应进行热处理，所需金属的微观结构或者在焊接时得到，或者在随后热处理中恢复，但在陶瓷-金属焊接中几乎无人研究对热处理焊接后金属微观结构的影响。

使用 Incoloy 909 有两个令人感兴趣的领域，即与 Si_3N_4 或 SiC 的焊接，或者与作为基体加入 W 或 SiC 纤维形成金属基复合材料（MMC）的焊接。R. Larker 等（1992a）研究了这个课题。Incoloy 909 样品选择了 5 个热处理温度：对于焊接为 800℃，900℃和 1000℃，对

MMC 则选择 1060℃和 1150℃。热处理在 200MPa 氩压下 HIP 设备中(以尽可能低的温度进行焊接或致密化)和真空炉中进行,两种情况的加热速率为 25℃/min,持续时间 4h,冷却速率 15℃/min。

研究表明在 1060℃和 1150℃进行的热处理使晶界残留相溶解,由于没有碳化物的晶界钉扎,出现了晶粒过度长大,从初始晶粒的 5—16μm 直到异常长大的 200—440μm,明显对抗拉强度与延展性有害。

800℃的热处理引起 ε"和 ε 相的晶间小片的过度淀析,导致材料的脆性,在 800℃ HIP 样品中薄片的形成比真空炉热处理样品明显,或许与 HIP 炉热电偶老化有关,使得 HIP 炉温略高(≈10℃)。

结论为 Incoloy 909 不应在高于生产商规定的退火温度区域(930—1040℃)进行焊接/致密化,因为当晶界 Laves 相溶解时会引起晶粒过度长大,而且,也应避免在推荐的老化温度(720—775℃)和约 900℃之间进行焊接,因为延长的处理会使大量 ε 相形成而过度老化。

总之将焊接过程与高温合金的热处理相结合是有用的,在 Incoloy 909 情形下是可能的,经过梯度连接件 Si_3N_4/TiN 和 TiN/Ni 复合材料与 Si_3N_4 的扩散焊接可与退火组合,随后在保留 HIP 压力(>100MPa)退火处理可与通过镍相蠕变引起残余应力的部分松弛组合。如 R. Larker 和 Beckman(1994)所建议。

· p. 173 ·

至于 Hastelloy X,情况较复杂。因为推荐的在 1175℃进行分解处理以获得最佳力学性能及抗蚀性必须紧接着快速冷却至 540℃,以防止碳化物淀析,处理温度明显高于与 SiC 扩散焊接的温度。根据 R. Larker 等(1992b),甚至 HIP 时 Hastelloy X 与陶瓷复合材料的形貌也要求至少 900—950℃。

16.7.5 HIP 扩散焊接陶瓷和陶瓷

16.7.5.1 HIP 焊接陶瓷素坯

注射成型使后继处理的形状有较高准确性,但是其主要缺点是从较厚的材料中去除有机粘合剂十分困难,H. T. Larker 等(1994)报道了成型汽车气体透平径向叶轮的解决办法。两部分采用不同的素坯成形技术,然后再素坯连接和 HIP,采用改变配方的玻璃包封,整个氮化硅径向叶片不是注射成型,而只有截面相对较薄的叶片环采用注射成型,注射成型的叶片环有锥形内表面,轮毂的外表面经过素坯加工成相应形状,去除轮毂和叶片环的粘合剂后进行素坯连接(图 16-20)。带有法兰盘的连接件设计可以在对整个轮子进行机械加工去除,采用了连接件初始密封的浆料,连接件玻璃包封后 HIP。从垂直于焊口的

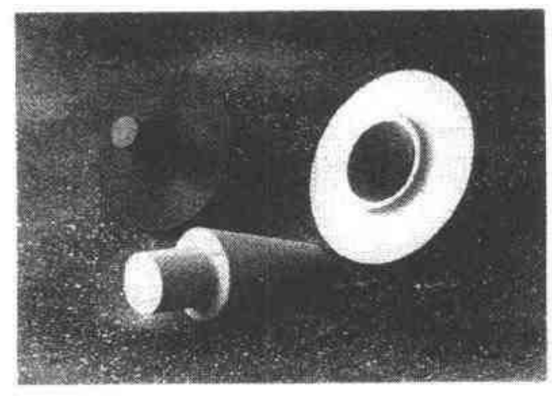


图 16-20 冷等静压(CIPed),素坯机械加工的轮毂和注射成型的"哑轮"叶片环(右),与左边的轮成功地 HIP 及焊接

位置切下的试条，四点抗变强度达到室温 913±49MPa($m=23$)。

16.7.5.2 HIP 焊接固态陶瓷件

在 70 年代末大面积固-固，陶瓷-陶瓷扩散焊接用于生产盛装核燃料的大 α-Al_2O_3 罐(H. T. Larker，1979a)。罐纯度为 99.8%的 Al_2O_3 热等静压成型(见 16.3.1 节)，密度超过 99.5%TD 外径为 500mm，壁厚 100mm，它与一个半球形同样材料的盖焊接，连接面有相同尺寸，两个部件的平面采用金刚石磨削打平(整个平面平整度在数微米内)。因为要求连接处与 100mm 厚的容器壁一样长期抗蚀，未采用添加剂(如玻璃形成剂来帮助焊接)。

· p.174 ·

两个要焊接的部件定位后，罐内的气压降低，由低碳钢制成的外部片状金属容器也是气密的，HIP 焊接压力为 100MPa，1350℃，持续时间 2—5h，值得注意的是连接区域约为 0.13m^3，穿过连接面的力约为 200MN(相当于 2000，000kg 的重量)。试条由金刚石锯切割，穿过连接件，连接件机械强度为 373±55MPa，与盖强度(370±45MPa)及罐壁强度(389±22MPa)相近。试验采用了三点弯曲测试，试条尺寸为 3mm×3mm×48mm，跨距 20mm。

16.8 参考文献

Adlerborn, J., Larker, H. T. (1974), U.S. Patent 4455275.

Adlerborn, J., Larker, H. T. (1976), U.S. Patent 4112143.

Adlerborn, J., Larker, H. T., Mattsson, B., Nilsson, J. (1978), German Patent 2950158 and U.S. Patent 4478789.

Akselsen, O. M. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 569.

Boehmer, M., Heinrich, J. (1980), German Patent 3037237.

Boyer, C. B., Orcutt, F. D. (1967), U.S. Patent 3467011.

Brito, M. E., Yokohama, H., Hirotsu, Y., Mutoh, Y. (1989), *ISIJ Int. 30*, 1071.

Celis, P. B., Ishizaki, K. (1991), *Materials at High Temperatures 9*, 80.

Cundill, R. (1993), *Ball Bearing J. 241*, SKF, 26.

Dietze, M. (1991), Doctoral Thesis, D82 JÜL-2521.

Elssner, G., Petzow, G. (1990), *ISIJ Int. 30*, 1011.

Evans, A. G., Hsueh, C. H. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 444.

Frisch, A., Kaysser, W. A., Zhang, W., Petzow, G. (1991), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Koizumi, M. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 319–325.

Frisch, A., Kaysser, W. A., Zhang, W., Petzow, G. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S. 361.

Gaskel, D. R. (1973), *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill, pp. 253–268.

Haerkegaard, G., Liljeblad, J., Ohlsson, L. (1984), *ASME Paper 84-PVP-116*.

Heikinheimo. E., Kodentsov, A., Van Beck, J. A., Klomp, J. T., Van Loo, F. J. J. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S. 111.

Heinrich, J., Boehmer, M. (1989), U.S. Patent 4812272.

Helle, A. S., Easterling, K. E., Ashby, M. F. (1985), *Acta Metall. 33*, 2163.

Hermansson, L. A. G., Burstroem, M., Johansson, T., Hatcher, M. (1988), *Commun. Am. Ceram. Soc. 67*, C183.

Hill, A., Wallach, E. R. (1989), *Acta Metall. 37*, 2425.

Hoenig, C., Otto, R., Stutler, W. (1991), in: *Proc. 7th CIMTEC:* Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier.

Hunold, K. (1985). *Interceram 85*, 38.

Hunold, K (1986). *Adv. Mater. Proc. 9*, 5.

Isaksson, S.-E.. Larker, H. T. (1971), U.S. Patent 4339271.

Ishizaki, K. (1990), *Acta Metall. Mater. 35*, 2059.

Ishizaki, K. (1991), in: *Hot Isostatic Pressing - Theory and Applications:* Schaefer, R. J., Linzer, M. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 129–138.

Kim, J.-Y., Uchida, N., Kato, Z., Miyamoto, A., Uematsu, K. (1992), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Koizumi, M. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 129–134.

Kim, S. S., Baik, S. (1992), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Koizumi. M. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 67–72.

Kito, T., Yabuta, K., Watanabe, M., Matsou, Y. (1991), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Schaefer, R. J., Linzer, M. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 155–158.

Koizumi, M. (1988), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Garvare, T. (Ed.). Luleå, Sweden: Centek Publishers, pp. 287–296.

Larker, H. T. (1966), U.S. Patent 3470303.

Larker, H. T. (1979a), in: *Ceramics in Nuclear Waste Management:* Chikalla, T. D., Mendel, J. E. (Eds.). Springfield, VA, USA: NTIS.

Larker, H. T. (1979b), in: AGARD: CP-276, 18/1–4.

Larker, H. T. (1980), in: *High Pressure Science and Technology:* Vodar, B., Marteau, P. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 571–582.

Larker, H. T. (1984), in: *Ceramic Components for Engines:* Somiya, S., Kanai, E., Ando, K. (Eds.). Tokyo, KTK Scientific Publishers/D. Reidel, pp. 304–310.

Larker, H. T. (1985), *Mater. Sci. Eng. 71*, 329.

Larker, H. T., Adlerborn, J., Bohman, H. (1977), *SAE Technical Paper No. 770335*.

Larker, H. T., Adlerborn, J. E., Karlsson, E. (1993), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 14*, 274.

Larker, H. T., Adlerborn, J. E., Lundberg, R. (1995), in: *Ceramic Materials and Components for Engines;* Yan, D. S., Fu, X. R., Shi, S. X. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 741–744.

Larker, R. (1992a), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 62.

Larker, R. (1992b), Doctoral Thesis 1992:102D, (ISSN 0348-8373), Luleå University of Technology, Sweden.

Larker, R., Beckman, T. (1995), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials:* Ilschner, B., Cherradi, N. (Eds.). Lausanne, Switzerland: Presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 495–501.

Larker, R., Loberg, B., Johansson, T. (1989), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines:* Tennery, V. J. (Ed.). Las Vegas, NV: American Ceramic Society, pp. 503–512.

Larker, R., Anevik, K., Kristiansson, S., Loberg, B. (1992a), *Mater. Des. 13*, 11.

Larker, R., Nissen, A., Pejryd, L., Loberg, B. (1992b), *Acta Metall. Mater. 40*, 3129.

Larker, R., Wei, L.-Y., Olsson, M., Loberg, B. (1992c), in: *Proc. 4th Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines.* Carlsson, R., Johansson, T., Kahlman. L. (Eds.). Gothenburg, Sweden: Elsevier, pp. 340–347.

Larker, R., Wei, L.-Y., Loberg, B., Olsson, M., Johansson, S. (1994), *J. Mater. Sci. 29*, 4404.

Li, W.-B., Ashby, M. F., Easterling, K. E. (1987), *Acta Metall. 35*, 2831.

Lucek, J. W. (1990), *ASME Paper 90-GT-165/1–7*.
Manabe, Y., Fujikawa, T., Narukawa, Y. (1991), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Schaefer, R. J., Linzer, M. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 139–144.
Moseley, S. G., Blackford, J., Jones, H., Greenwood, G. W., Walker, R. A. (1991), in: *Diffusion Bonding 2:* Stephenson, D. J. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 183–199.
Nicholas, M. G. (1991), in: *Proc. Int. Institute of Welding Congress on Joining Research:* North, T. H. (Ed.). London: Chapman and Hall, pp. 160–171.
Nilsson, M. (1974), *Interceram 23*, 55.
Okamura, H. (1991), *Mater. Sci. Eng. A143*, 3.
Pejryd, L. (1992), in: *Proc. 4th Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines:* Carlsson, R., Johansson, T., Kahlman, L. (Eds.). Gothenburg, Sweden: Elsevier, pp. 50–66.
Pujari, V. K., Tracey, D. M. (1993), *ASME Technical Paper 93-GT-319*.
Pyzik, A. J., Pechenik, A. (1988), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9*, 965.
Richards, K. T., Benfer, R. H. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2014.
Richerson, D. W., Wimmer, J. M. (1983), *Commun. Am. Ceram. Soc. 62*, C173.
Ritzhaupt-Kleissl, H.-J., Kühne, A., Oberacker, R. (1992), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Koizumi, M. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 165–170.
Seino, H., Ishizaki, K., Takata, M. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 28*, L78.
Seliverstov, D. G., Samarov, V., Goloveshkin, V. A., Alexandrov, S. E., Ekström, P. (1994), in: *Hot Isostatic Pressing '93:* Delaey, L., Tas, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 555–560.
Shimada, M., Tanihata, K., Kaba, T., Koizumi, M. (1984), in: *Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics:* Davis, R. F., Palmour III, H., Porter, R. L. (Eds.). New York: Plenum, pp. 591–596.
Svoboda, A. (1994), Licentiate Thesis 1994: 29L, (ISSN 0280-8242). Luleå University of Technology, Sweden.
Suganuma, K. (1990), *ISIJ Int. 30*, 1046.
Suganuma, K., Okamoto, T., Miyamoto, Y., Shimada, M., Koizumi, M. (1986), *Mater. Sci. Technol. 2*, 1156.
Tanaka, I., Pezzotti, G., Okamoto, T., Miyamoto, Y., Niihara, K. (1992), in: *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Koizumi, M. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 73–78.
Traeff, A. (1990), *Met. Powder Rep. 45 (4)*, 279.
World Report on Advanced Ceramics (1989), Englewood, NY, USA: Technical Insights Inc., pp. 1, 2, 5.
Yamada, T., Sekiguchi, H., Okamoto, H., Azuma, S., Kitamura, A., Fukaya, K. (1987), *High Temp. Technol. 5*, 193.
Ziegler, G., Woetting, G. (1985), *Int. J. High Tech. Ceram. 1*, 31.

一般阅读资料

Delaey, L., Tas, H. (Eds.) (1994), *Hot Isostatic Pressing '93:* Amsterdam: Elsevier.
Garvare, T. (Ed.) (1988), *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Luleå, Sweden: Centek Publishers.
Koizumi, M. (Ed.) (1992), *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications:* Amsterdam: Elsevier.
Larker, H. T. (1991), *Hot Isostatic Pressing* in: *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4: Schneider, S. J. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 194–201.
Schaefer, R. J., Linzer, M. (Eds.) (1991), *Hot Isostatic Pressing – Theory and Applications.* Materials Park, OH: ASM Int.

17 陶瓷烧结体的显微结构及其表征

Helen M. Chan and Martin P. Harmer

Materials Research Center, Lehigh University, Bethlehem, PA. U. S. A.

(陈 健 译 刘元鹤 校)

目 录

符号与缩语表

E	电子能量
J_c	临界电流密度
R-curve	阻尼曲线
T_c	超导临界温度
C^4	共连续陶瓷复合材料
DIMOX	金属导向氧化
ESEM	环境电子显微镜
HIP	等静压
HPSN	热压氮化硅
LAS	锂铝硅酸盐
MLC	多层陶瓷电容器
PLZT	钛酸铅镧锆
PMN	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
PST	$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$
PSZ	部分稳定氧化锆
RBAO	铝氧化物的反应烧结
SAM	扫描俄歇电镜
SEM	扫描电子显微镜
SIM	扫描离子显微镜
TEM	透射电子显微镜
TFR	厚膜电阻器
TZP	四方相氧化锆多晶体
YAG	钇铝石榴石
YTZP	氧化钇四方相氧化锆多晶体
ZTA	氧化锆增韧氧化铝

• p. 179 •

17.1 表征技术

在烧结体陶瓷显微结构的任何讨论中，对用来表征其结构最重要的一些方法进行简要的回顾也许是恰当的。在这篇综述中，我们将对成分分布，形貌衬度对比技术及表征晶体应力状态的新技术（压电光谱）进行介绍。注意，本综述并不试图涵盖所有分析方法；尤其是那些已经广泛使用的方法，如普通的扫描电镜和透射电镜方法并未涉及，有关这些方法的介绍，读者可参阅几本优秀原著（Goldstein 等，1992；Williams，1984；Thomas 等，1979；Wachtman，1993）。

17.1.1 组成成分分布的表征技术

17.1.1.1 扫描俄歇显微镜

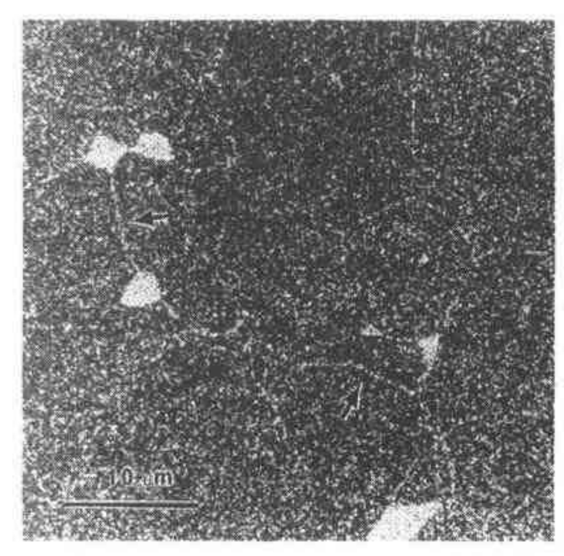
高能电子的辐射会使原子发生电离，原子会变成离子而处于能量的激发态。退激发过程会使原子释放出特征 X 射线或者使外层电子逃逸（Goldstein et al.，1992；William，1984）。这些所谓的俄歇电子（见第 2B 卷第 13 章第 13.2 节）具有完整的原子能级间变化所对应的能量，因而可用来表征该种类的原子。在扫描俄歇电镜（SAM）（Wachtman，1993）中，成分分布图像是通过聚焦的高能量电子探针对试样进行扫描，用激发的俄歇电子的强度来调整像的亮度来获得的。由于低能俄歇电子的逃逸深度有限，这种技术对表面的表征特别有效（深度为 0.3—3nm）。该方法的横向分辨率约为 50nm，与一般 X 射线表征的组成分布相比，扫描俄歇电镜对低原子序数的元素更为有效。

17.1.1.2 扫描离子显微镜

在扫描离子显微镜（SIM）中（Soni 等，1994；Williams 等，1991，1993），液态金属离子源（通常为 Ga）被用来产生高能量的（20—60keV）离子聚焦束，经过光栅后照射到试样的选定区域上，被照射的试样会释放二次离子，中性原子和二次电子。在这些信号中，二次离子对形成 SIM 图像最为重要。与荷质比有关的二次离子的分布可通过质量显微镜获得。以某一类离子的强度作为离子探针位置的函数进行作图，即可得到试样表面化学成分的分布，这与扫描电子探针 X 射线图像十分类似。另外，可用放射出的二次离子的总强度对图像进行调制，从而得到形貌衬度对比图像。由于试样会因为离子束的不断冲击而被腐蚀掉，因此该方法可获得元素的三维分布。

• p. 180 •

与电子探针相比，SIM 具有如下优点。由于离子射入距离较短，因此 SIM 对试样表面十分敏感。进一步地，在横向分辨率方面，与扫描电镜（SEM）相比，SIM 有十项改进。最突出的例子如图 17-1，17-2 所示。其中图 17-2 描述了添加 1000ppm La_2O_3 的氧化铝中 La 在氧化铝晶界上的偏析，图 17-1 则显示了 Mg 在氧化铝中孔隙表面的偏析。显然，该方法在描述元素在一些特殊显微结构位置例如特殊晶界，空隙上的偏析时具有优势。与分析电镜相比，该方法可节省大量时间。



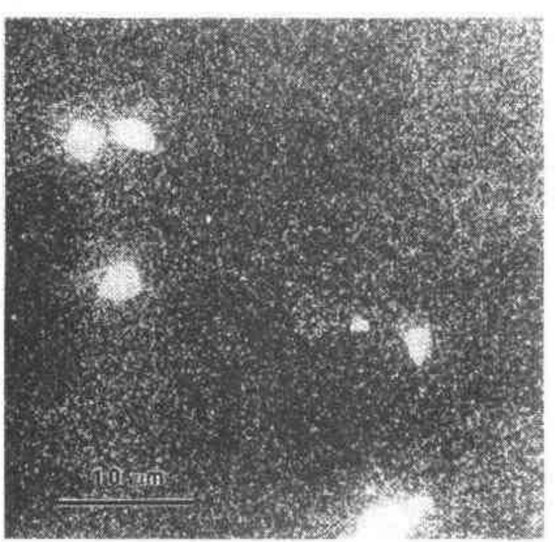


图 17-1　添加 250ppmMgO 的 Al_2O_3 抛光试样的 Ca(左)Mg(右)分布(SIM)。注意 Ca 在孔隙和晶界上(箭头所指)的偏析，而 Mg 只在孔隙处偏析(K. K. Soni 和 A. M. Thompson 提供)

最后，由于其信号由原子/离子簇或分子碎片组成，SIM 图像还可用来区分同一元素不同的同位素，并且提供化学和元素分布。遗憾的是，与 SEM 相比，要从 SIM 中得到定量的组成信息相对较为困难。

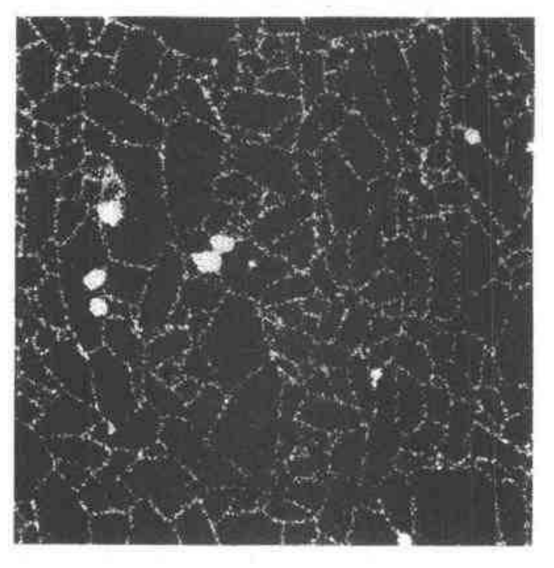


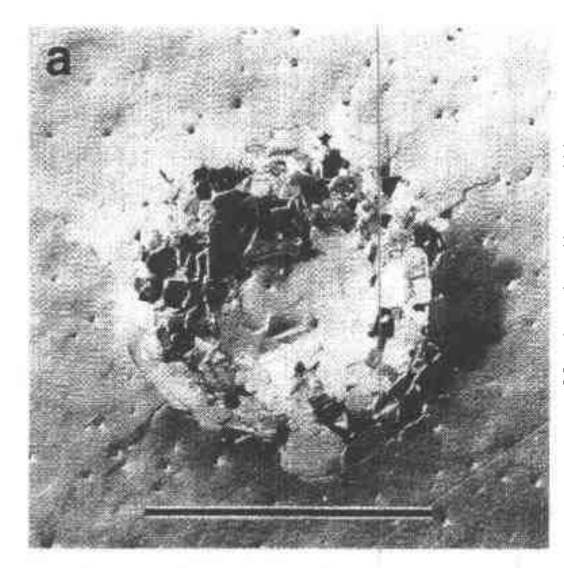
图 17-2　SIM 像显示添加 1000ppm La_2O_3 的氧化铝试样中 La 在晶界上的偏析。(K. K. Soni 和 A. M. Thompson 提供)

17.1.2　形貌衬度对比技术

17.1.2.1　Nomarski 干涉测量法

• p. 181 •

Nomarski 干涉测量法是一种用来着重显示试样表面起伏的光学方法(见卷 2A，第 5 章第 5.3.1.2 节)。该方法可得到十分类似于斜射的效果。欲知详情，读者可参阅 Gifkins(1970)所写的一本优秀教材。简要地说，在 Nomarski 干涉测量法中，平面偏振光经过 Wollaston 棱镜的 1/2 后照射到试样上，然后光线再经过 Wollaston 棱镜的另 1/2 最终到达检偏器。调整棱镜，以免当表面完全平整时，偏振光由于经过棱镜的路程完全相协调，使得检偏器只能得到消光的结果。表面的任何凸凹都将引起经过棱镜的路径长度的变化从而引起偏光强度的变化。Nomarski 干涉测量法显示的衬度对比的一个例子示于图 17-3，该图显示了球形压痕器重复压痕引起氧化铝粗晶粒的表面损伤情况(Guiberteau 等，1993)。上凸的单个晶粒及变形的孪晶轮廓被清晰地勾勒出来。



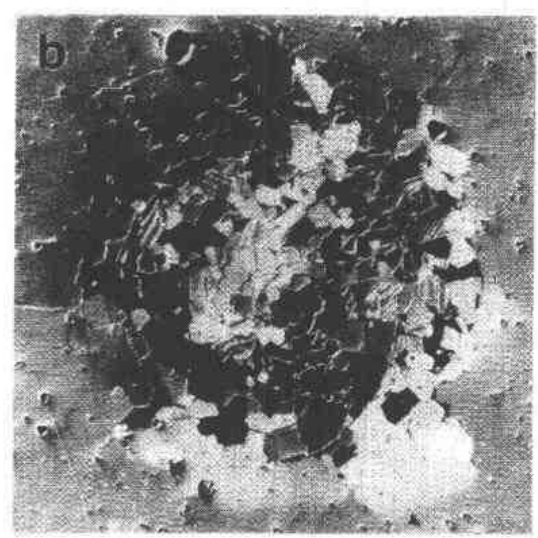


图 17-3　氧化铝中粗晶由于 WC 压头($r=3.8$mm)循环压痕(荷载 1000N，1000 次，频率为 1hZ)引起表面损伤的光学照片。实验在(a)空气中，(b)水中进行。图标表示接触直径(为 454μm)。见 Nomarski 干涉测量说明(F. Guiberteau，N. Padture，H. Cai 和 B. R. Lawn 提供)

17.1.2.2　环境扫描电子显微镜

在环境扫描显微镜(ESEM)中，一个特殊设计的差压抽运系统可使试样的气压达到 50 毛而圆筒的其余部分及电子枪内仍可保持要求的高真空。两个室被一系列限压细孔分开。任何从样品室经小孔放出的气体都会被泵管系统不断抽走。操作 ESEM(与一般 SEM 相比)主要要注意的是，由于电子束被试样室中气体分子所散射而导致仪器性能的降低。理论和实验研究都表明，尽管电子束直径对气压相对不敏感，但电子束的强度却有损失(Danilatos，1988)。因此，要取得相当的信噪比，必须使用更高强度的束流，因而会得到更大的束斑尺寸。ESEM 的一个优点(这点对于研究陶瓷试样特别方便)便是离子化的气体能对试样放电，因此不必再给试样喷涂导电层。Danilatos(1988，1991)对这种仪器的详细情况和发展过程进行了回顾。

· p. 182 ·

与加热阶段连同一起，ESEM 在原位研究包括气体与固体的反应(Browm 等，1993；D. A. Lange 等，1991；Rodriguez 等，1992)，熔化反应(McKernan，1993；Bergstrom 和 Jennings，1992)以及对环境敏感的试样等方面特别有用。若需此研究的书刊评述，可见参考文献(Danilatos，1993)。ESEM 的一个应用例子如图 17-4 所示，此图说明了在 3Torr 氧分压下富含 CaO 的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的固化过程。超导相 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的片状结晶清晰可见，同时也可看出它们依靠消耗氧化钙颗粒继续生长。

17.1.2.3　低压扫描电子显微镜

由于大多数陶瓷导电性不好，因此对普通的 SEM 成像，有必要涂覆一层导电层(通常为碳)以防止电荷积聚。然而，这项要求有其弊端，因为导电层会掩盖表面的细微起伏。长期以来这个问题一直被认为可以通过在很低的加速电压下(1—3keV)来解决，然而，色差成为这种方法的限制因素，这是由于对热电子源来说，电子能量级若有约 2—3eV 的发散(ΔE)，其占总能量的比例都会大得无法接受。由于具有较窄的能量($\Delta E\approx0.3$eV)分布

范围，因此新一代SEM中的场反射源可获得未施导电层的不导电试样的低keV图像。例如，图17-5显示了含5Vol% SiC颗粒的Al_2O_3"纳米复合材料"中裂纹愈合的一对显微照片。这些照片是在3keV的加速电压下获得的，而且试样没有涂覆导电层。低压SEM的其它优点包括可显著降低电子束对试样的损伤和对试样表面具有更高的敏感性。

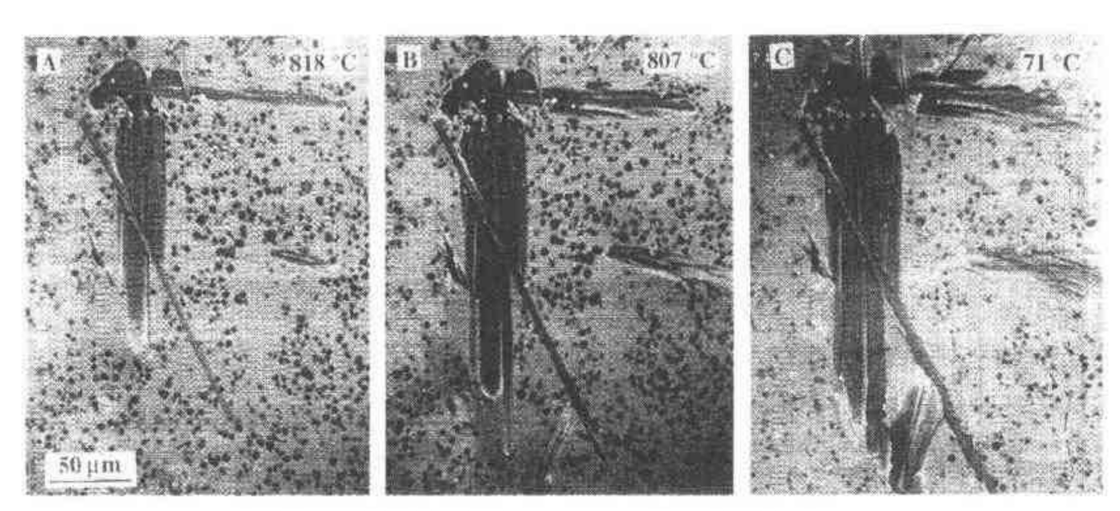


图 17-4 3torr 氧分压下富含CaO的$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$的原位固化。从图中可清楚看到超导相$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$的片状结晶，还可看到它们依靠消耗氧化钙颗粒(小的黑点)而进一步增长(S. McKernan 提供)

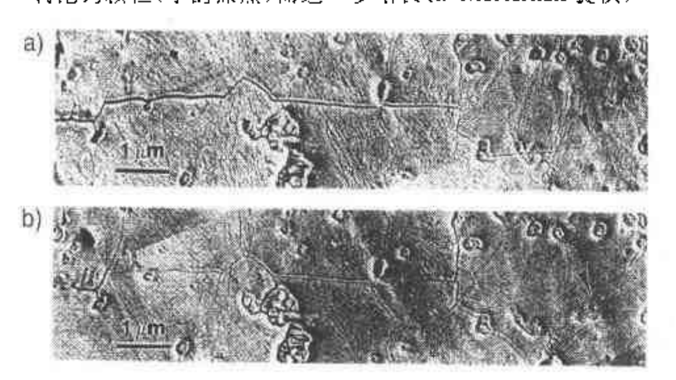


图 17-5 未施导电层的Al_2O_3-SiC纳米复合材料(Al_2O_3-5Vol%SiC)的低压(3.1kV)SEM像。(a)未处理(b)1300℃ Ar气氛中处理2hr，注意压痕法诱导的裂纹已经愈合(A. M. Thompson 提供)

17.1.2.4 铁电体畴的各向腐蚀异性

在1460℃与130℃之间，$BaTiO_3$为立方钙钛矿结构并且是顺电的。当冷却至其居里温度(130℃)以下时，$BaTiO_3$发生立方相向四方相($c/a \approx 1.01$)的相变。四方相具有铁电性，自发极化的方向与c轴平行，即与原立方相的三个轴〈100〉之一平行。Hooton和Merz(1995)发现铁电体$BaTiO_3$单晶的{100}面在盐酸中显现不同的腐蚀速率(见图17-6)。即是说，对取向以使极化矢量与表面垂直且向外的畴，腐蚀速率最大。相反，对极化矢量与表面垂直而取向朝里的畴，腐蚀速率最低。对极化矢量与近平面〈100〉方向平行的铁电畴，腐蚀速率为中间值。如图17-6所示，这种腐蚀速率的差异可提高形貌衬度对比，从而可以用来识别畴的外形(Hu等，1986)。

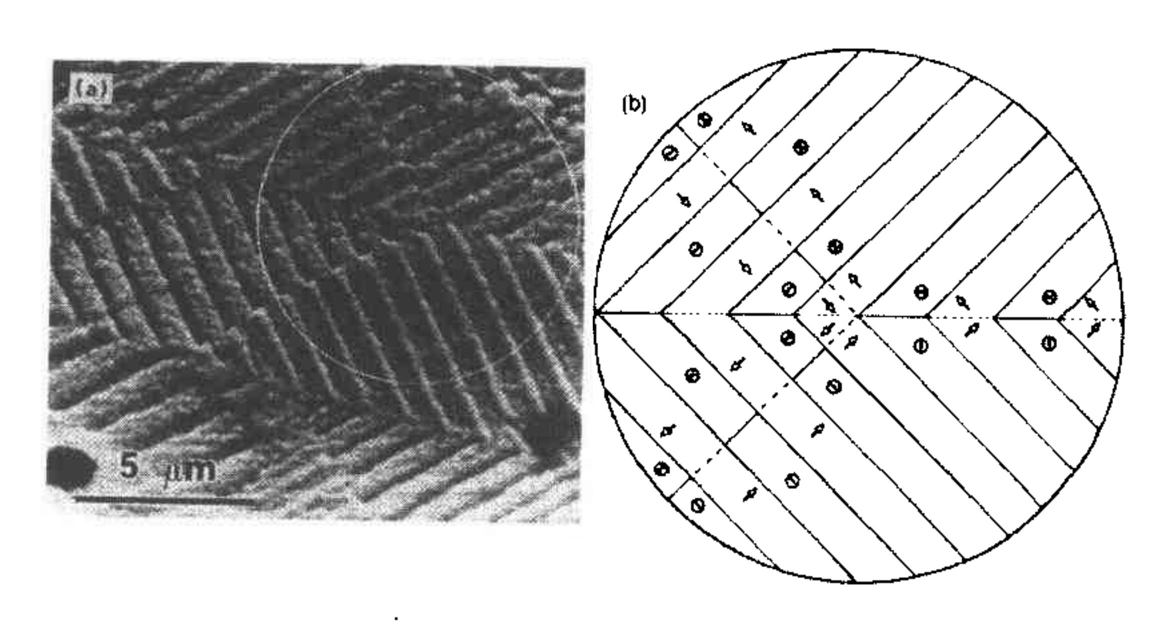


图 17-6 (a)添加 Ca 的 $BaTiO_3$($Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$)被腐蚀表面的 SEM 照片。圈出的部分为试样表面平行于(100)的区域。(b)与(a)相一致的畴的轮廓(Y.-H. Hu 提供)

17.1.3 压电光谱

拉曼和荧光光谱两者都存在压电光谱现象，并且已被用来测量晶体材料的残余和外加应力(Anaslassakis 等，1970；Ma 和 Clarke，1993a；Ma 等，1994)。在拉曼效应中，光子经晶体非弹性散射，伴随有光子的产生或湮没。正常振动波形的能量值随外加应力的变化而系统地变化，从而增大相应拉曼谱线的频率位移。晶体的荧光为杂质离子所产生，该离子的外层电子吸收能量之后，会在由激发态向中间态或基态的辐射转化中产生明锐的荧光谱线。外层电子的能量受周围晶体场的影响因而对外加应力敏感。图 17-7 说明当刚玉的单晶沿 c 轴方向受压时，其中的铬离子 R1，R2 特征峰所发生的频率位移。

虽然这两种现象的物理过程差别很大，运用它们来进行应力测量本质上是相同的

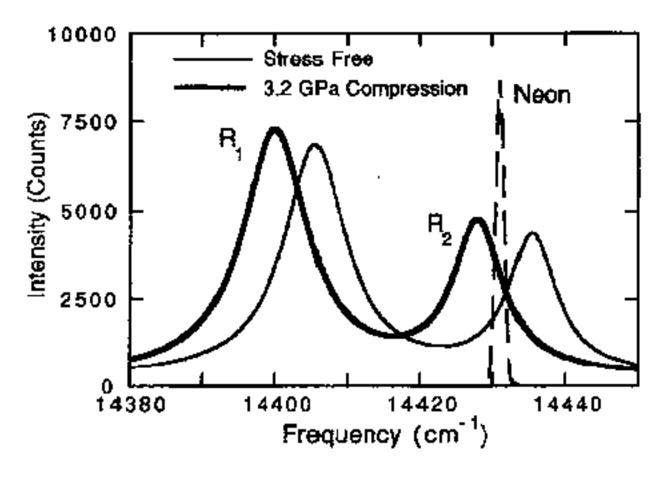


图 17-7 刚玉中铬离子的荧光谱显示出由于沿 C 轴所受压力导致的特征峰(R1 和 R2)的位移(Q. Ma 提供)

(Adar 和 Clarke,1982;Ma 和 Clarke,1993b)。激光产生的拉曼或荧光信号可用附带光栅的单色仪进行分析以获取非常精确的频率值。将处于应力状态试样与未受应力作用试样的特征谱线的位置进行比较以获取频率的位移,然后运用经验压电光谱系数便可得到试样的应力水平。光学显微镜被用作探针的一部分时,可获得高空间分辨率(≈1μm)。另外,由于显微镜良好的成像能力,因此可方便地对特殊的微区形貌进行判别和探察。

17.2 含缺陷陶瓷材料的显微结构

· p.185 ·

成功制备陶瓷材料特别是制备具有所需断裂强度的独石结构陶瓷的一个关键是避免显微结构缺陷的产生。在本节中,我们将举出结构陶瓷中常见缺陷的例子。这些缺陷通常是在烧结期间和使用环境中进行测试期间产生的。首先,我们将举出与制备过程相关联的显微缺陷。该类缺陷会导致结构陶瓷在室温发生力学破坏。然后,我们再给出高温下导致力学破坏的几个微观缺陷类型的例子。

17.2.1 制备过程所产生的缺陷

大孔径的孔隙是导致结构陶瓷产生力学破坏同样也是电子陶瓷产生电学破坏的常见根源。Al_2O_3陶瓷的一个较大孔隙形貌如图 17-8 所示。这个孔隙极有可能是由于原料颗粒的不均匀堆积而产生。图 17-9 显示了在 Al_2O_3-ZrO_2 中另一类型的孔隙形貌,其长柱状的形貌和尺寸暗示它是偶然引入到原料中的一根头发或有机纤维的残留物。由此显示洁净的制备过程的重要性。为达此目的,高技术陶瓷产品的商业生产越来越需要专用的洁净厂房。

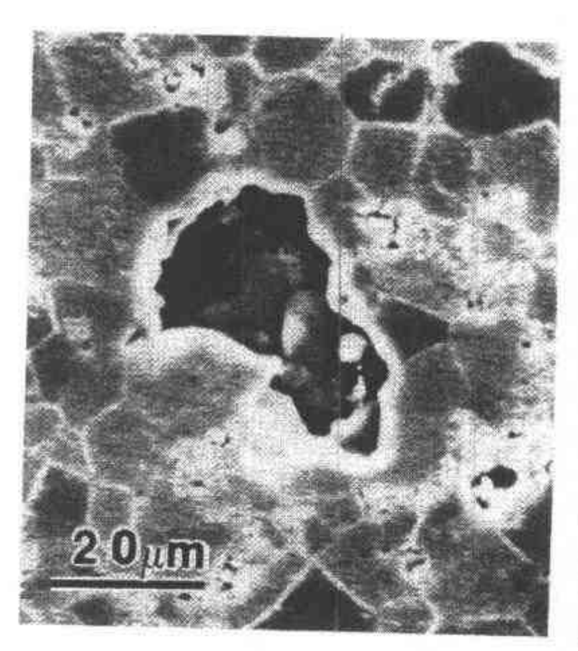


图 17-8 氧化铝陶瓷中大的连通集聚气孔(SEM,抛光面)(S. J. Bennison 提供)

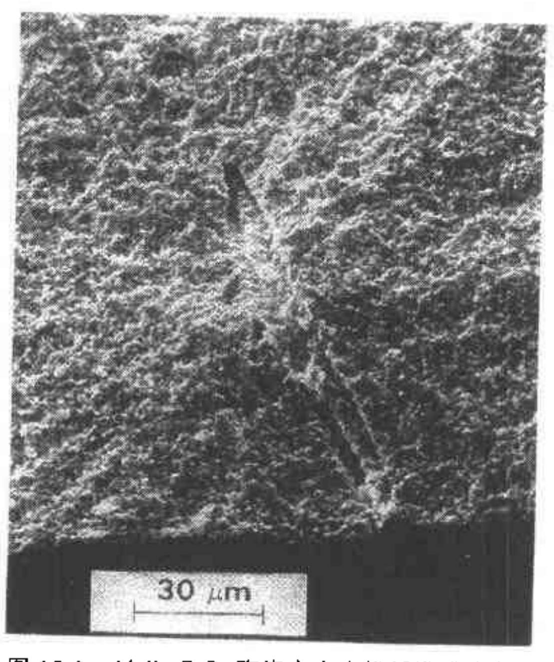


图 17-9 Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中由有机纤维或头发的污染引入的条状孔隙(SEM,断裂面)(F. F. Lange 提供)

异常大晶粒也是结构陶瓷发生力学破坏的一个常见原因。图17-10示出了Al_2O_3陶瓷中一个这样类型的异常晶粒。注意将异常晶粒的穿晶断裂与基体其它晶粒的沿晶断裂进行比较。在该试样中晶粒的异常长大是由于烧结过程中的不均匀致密化所造成的。不均匀致密化会使显微结构的局部区域比周围的致密化速度更快。这些局部致密的小区域便会为异常晶粒生长提供晶核(Harmer等,1983;Shaw和Brook,1986)。$Y_3Al_5O_{12}$(YAG)陶瓷样品中异常晶粒生长的例子如图17-11所示。这种材料是将Al_2O_3和Y_2O_3的混合粉体热压制备而成。这种粉体的组成已经偏离化学计量而且因为混合不好致使不均匀分布的第二相淀析物的形成。在这种材料中的异常晶粒生长据信是由于第二相粒子对其晶界的不均匀的钉扎作用造成的。异常晶粒生长也能被晶界上的少量液相所促进(Stuijts,

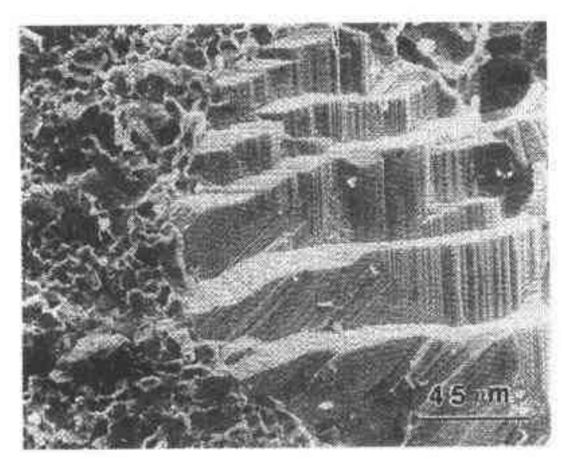


图17-10　高纯氧化铝中的异常大晶粒,通常为断裂源(SEM,断裂面)(S. J. Bennison提供)

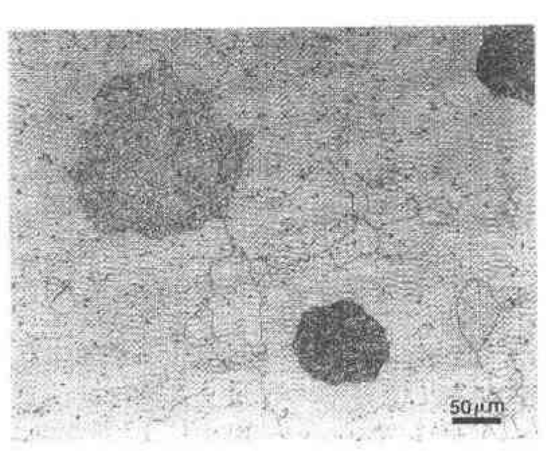


图17-11　热压$Y_3Al_5O_{12}$(YAG)试样中的异常晶粒,小黑块为第二相颗粒(光学照片,抛光面)(J. D. French提供)

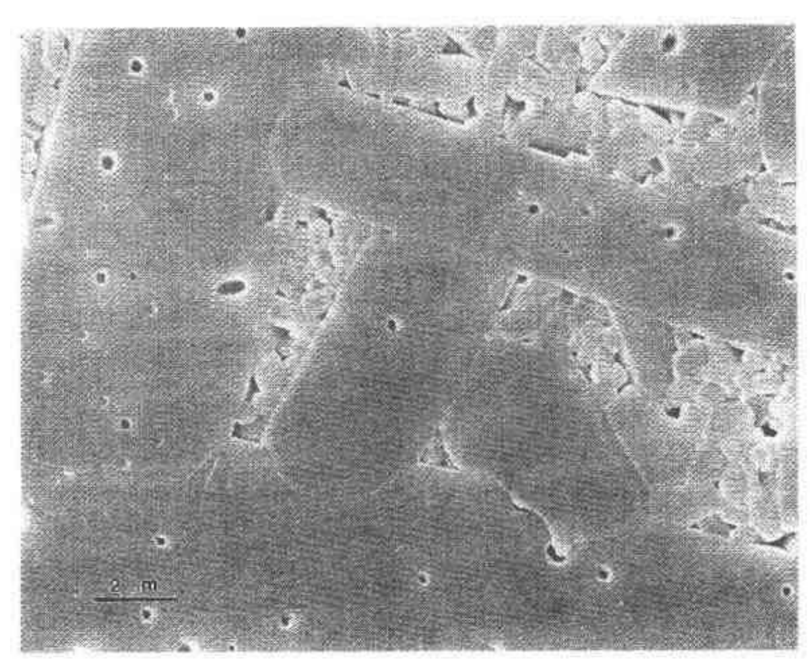


图17-12　未加入添加剂的氧化铝(纯度为99.98%)陶瓷中的异常晶粒生长和被截留的气孔。注意由于晶界玻璃相存在而形成的长柱状晶粒(SEM,抛光面)(S. J. Bennison提供)

1977)。图 17-12 示出了在晶界上含有少量(0.2%)玻璃第二相的 Al_2O_3 陶瓷中的异常晶粒。注意长条状的晶粒结构是 Al_2O_3 陶瓷中液相存在的典型特征(Rossi 和 Burke,1973;Bennison 和 Harmer,1983,1985)。Al_2O_3 陶瓷的异常晶粒生长可通过使用超高纯度的原料和洁净的制备过程以防止形成液相造成污染或是添加 MgO(Bennison 和 Harmer,1983,1985)来加以避免。

• p. 186 •

团聚和第二相夹杂物也是引起陶瓷烧结体显微结构缺陷的一个重要而且常见的原因。Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中与硬团聚和软团聚两者相关联的显微结构缺陷分别如图 17-13 和 17-14 所示。Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中由于原料混合不好导致的分相和团聚如图 17-15 所示。原料悬浮液中相偏析和结聚可通过调节悬浮液化学性质来控制。例如,在 Al_2O_3-SiC 系统中,甲醇会使 SiC 良好分散,而己烷却使 SiC 粒子絮凝(Stearns,1992)。图 17-16,17-17 比较分别用甲醇和己烷制备的含有 5Vol%,尺寸为 0.15μm 的 SiC 颗粒的热压 Al_2O_3 复合材料的显微结构。己烷制备的样品由于混合过程中 SiC 颗粒的团聚而存在大的气孔。这些样品最终的致密度仅为 92%。与此相比,甲醇制备的样品中 SiC 颗粒可以很好地分布在 Al_2O_3 基体中,因而最终致密度达 99%。图 17-18 显示了 Si_3N_4 样品的断裂面,其中断裂的产生是由于大颗粒的第二相夹杂物 SiC 所致。结构陶瓷强度和可靠性的显著改善可通过旨在系统消除致使强度下降的缺陷的工艺过程来实现(F. F. Lange,1989)。

• p. 187 •

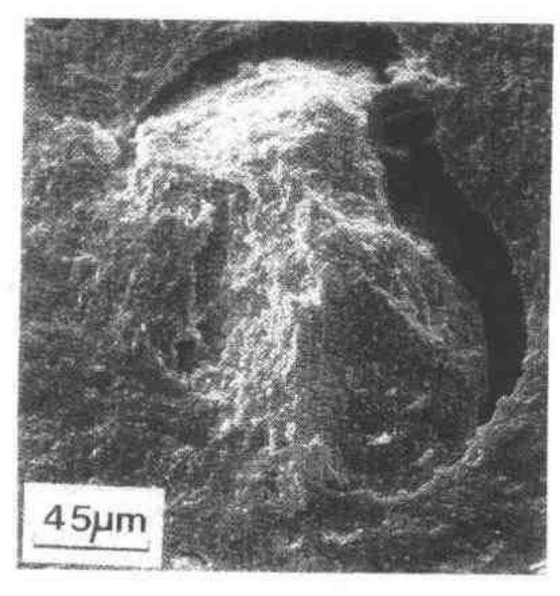


图 17-13 Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中与硬团聚体相关的裂纹(SEM,断裂面)(F. F. Lange 提供)

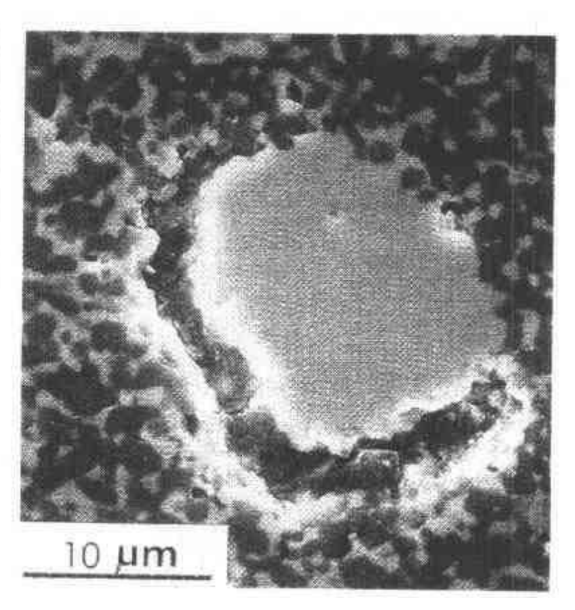


图 17-14 Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中与 ZrO_2 相关团聚体(浅色相)的环形气孔(SEM,抛光面)(F. F. Lange 提供)

• p. 188 •

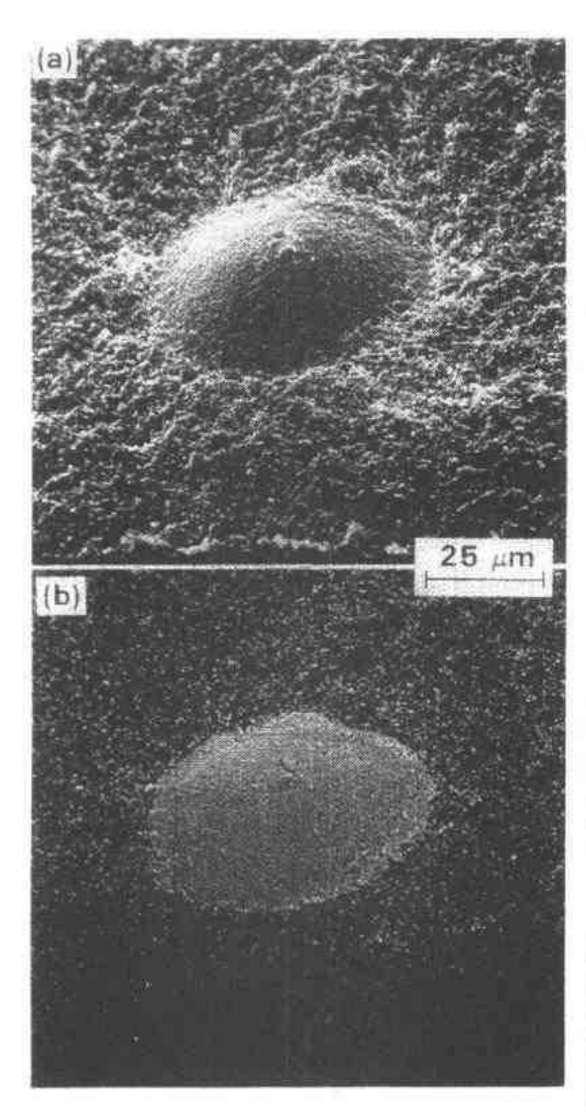


图 17-15　Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷中由于混合不均匀而形成的 ZrO_2 团聚体。(a)二次电子像(b)背散射像显示团聚体富含ZrO_2(颜色较浅相)(SEM，自由面)(F. F. Lange 提供)

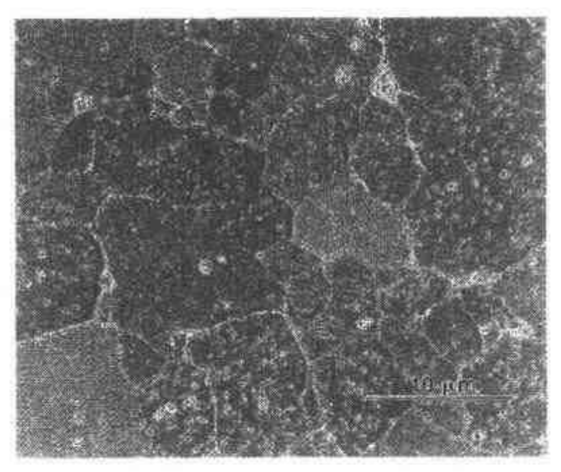


图 17-16　采用甲醇在 1450℃下热压制备的 Al_2O_3-SiC 纳米复合材料(SiC 含量为 5Vol%，粒径为 0.15μm)。注意 SiC 颗粒的均匀分布(SEM，抛光面)(L. C. Stearns 提供)

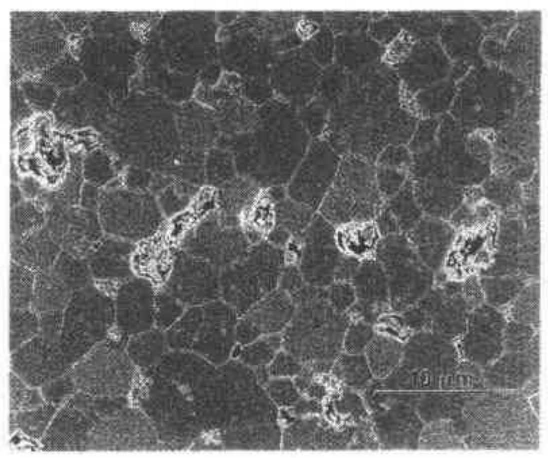
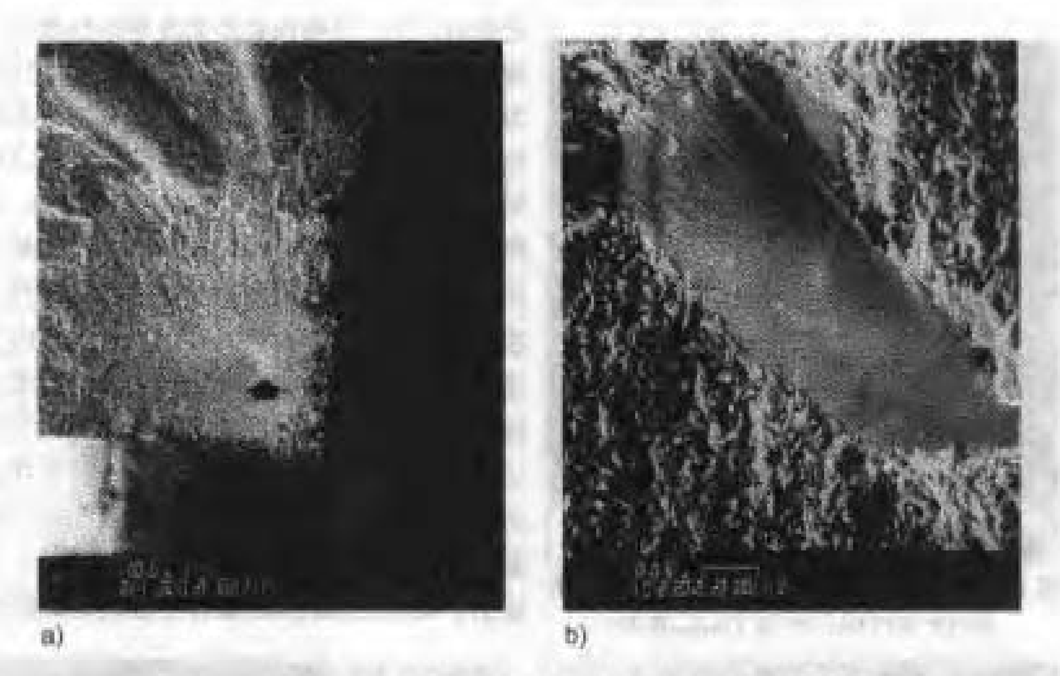


图 17-17　采用已烷在 1450℃下热压制备的 Al_2O_3-SiC 纳米复合材料(SiC 含量为 5Vol%，粒径为 0.15μm)。注意 SiC 颗粒的团聚(SEM，抛光面)(L. C. Stearns 提供)

17.2.2　高温缺陷

· p. 190 ·

随着温度的提高，陶瓷的强度通常会降低。在这种情况下占优势的高温裂纹一般与室温控制强度的裂纹不同(图 17-19)。高温破坏是一个广泛分布的显微结构损伤的积累过程，而脆性材料的室温破坏是由于已经存在的裂纹的突然破坏所致。在高温下损伤的形成与材料承受蠕变或蠕变破坏的能力大小有关(Evans and Dalgleish，1986)。与高温力学行为有关的一个重要因素，即是晶界相的存在(图 17-20)。热压 Si_3N_4(HPSN)是一个高温强度由于晶界相的存在而下降的典型例子。热压 Si_3N_4 是通过加入诸如 MgO 和 Y_2O_3 等烧结添加剂与 Si_3N_4 中的 SiO_2 杂质反应形成硅酸盐液相制备而成的。在冷却过程中，这些促



a)　　b)

图 17-18　Si_3N_4 中的大的 SiC 夹杂物，为 Si_3N_4 的力学断裂源(SEM，断裂面)
(F. F. Lange 提供)

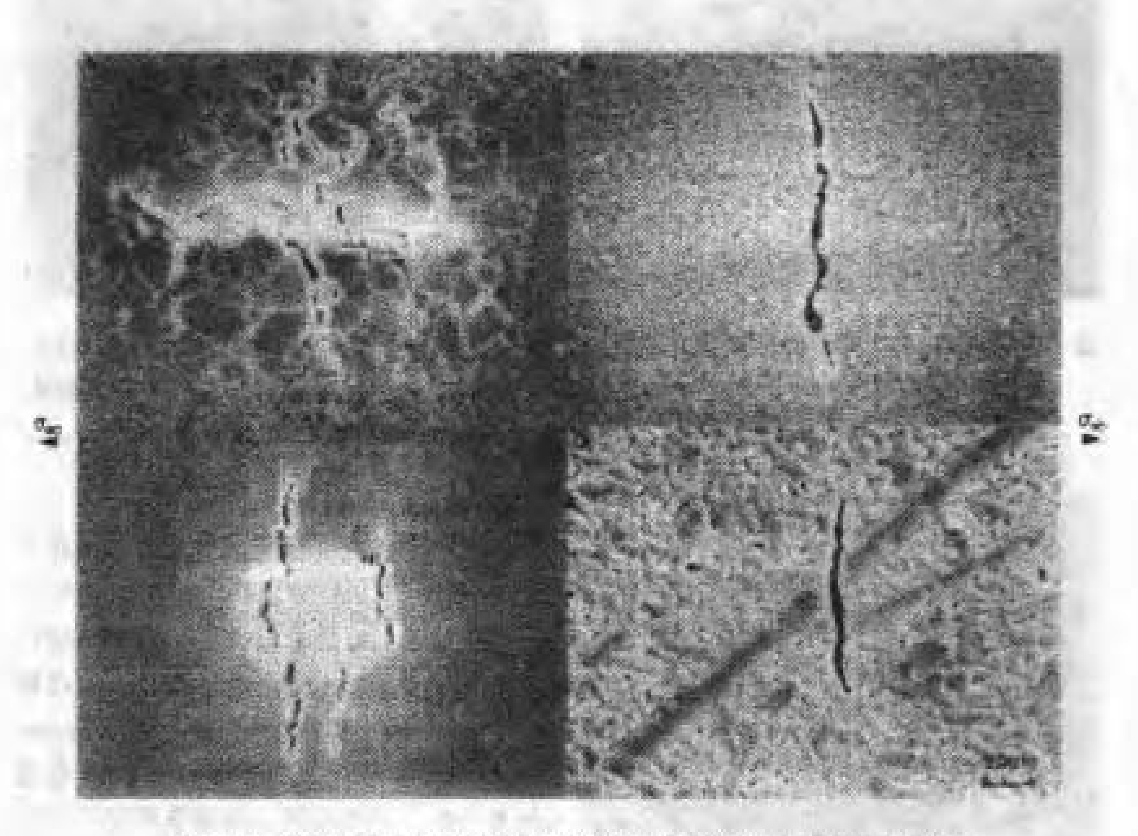


图 17-19　结构陶瓷中典型的高温裂纹(SEM，抛光面)(B. J. Dalgleish 提供)

进烧结致密的液相便会形成玻璃相驻留在三角晶界或在双晶粒晶界上形成一层薄的(约为 1nm)非晶态层(图 17-21)。当材料被重新加热并在晶界玻璃相的转变温度以上受力作用时，其便会由于蠕变裂纹的生长而破坏。晶界玻璃相成为物质的快速传递区，致使蠕变孔穴的迅速形成。网状裂纹扩展并最终相互连接，致使材料完全破坏。在某些应力和应变速率条件下，裂纹尖端后面的玻璃薄层未受损伤因而可以限制裂纹的生长速率。图 17-22 示出了热压 Si_3N_4 蠕变试样中的丝状晶界玻璃相及扩展的裂纹。高温形变产生的孔穴和裂纹倾向于沿所受应力的方向排列。图 17-23 显示了硅化处理的 SiC 试样中排列成直线的蠕变孔穴。

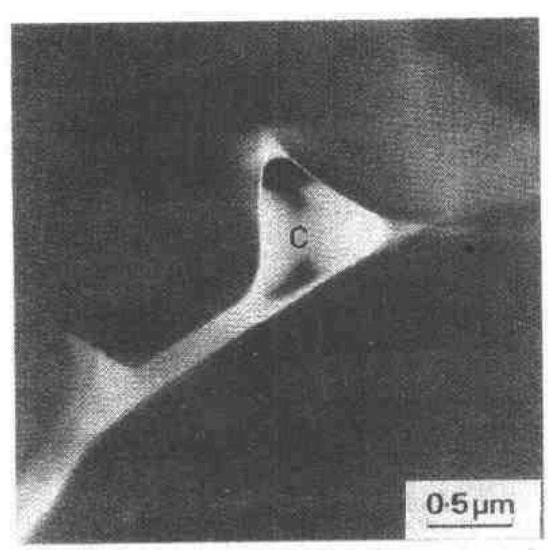
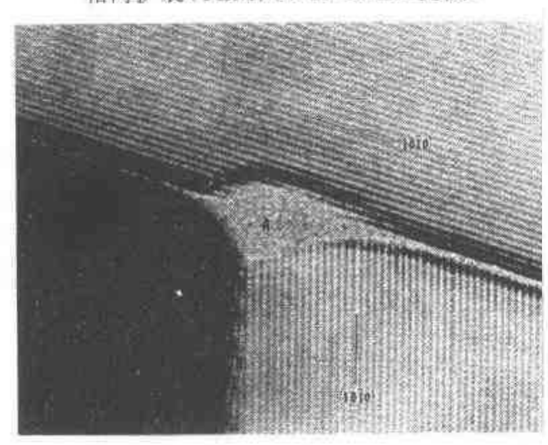
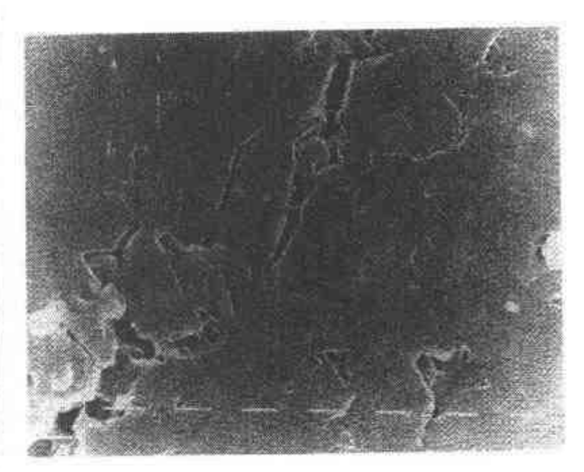


图 17-20 氧化铝中蠕变孔隙沿晶界向晶界玻璃相内扩展(TEM)(D. R. Clarke 提供)


图 17-21 热压 Si_3N_4 陶瓷晶界相的高分辨格子像(D. R. Clarke 提供)


图 17-22 热压 Si_3N_4 高温蠕变开断导致的裂纹扩展。注意未被破坏的玻璃薄层对裂纹面的桥接作用(SEM，抛光面)(N. Tighe 提供)

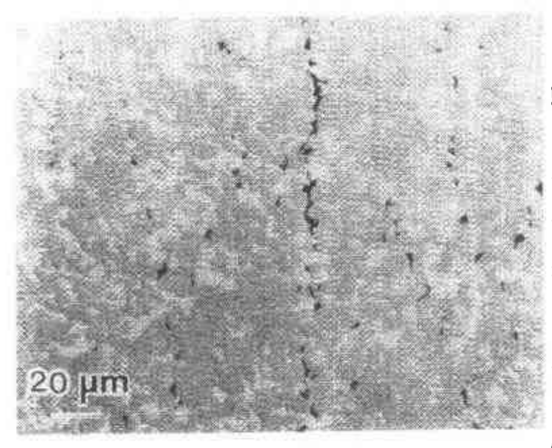


图 17-23 硅化 SiC 中与外加应力相关的蠕变孔隙的直线排列(S. M. Wiederhorn 提供)

在高温下孔穴同样可以在没有外加应力的作用下产生。图 17-24 示出了在空气中 1600℃下加热 36h 的热压 Al_2O_3 的显微结构。样品开始是完全致密的，但在氧化处理过程中由于晶界孔隙的形成便发生肿胀(Bennison 和 Harmer，1985)。孔隙的产生是由于扩散进入的氧与被截留在晶界上的碳杂质反应生成 CO 气体所致。相似的肿胀反应已经在热压 ZrO_2 和 MgO 中观察到。

• p. 191 •

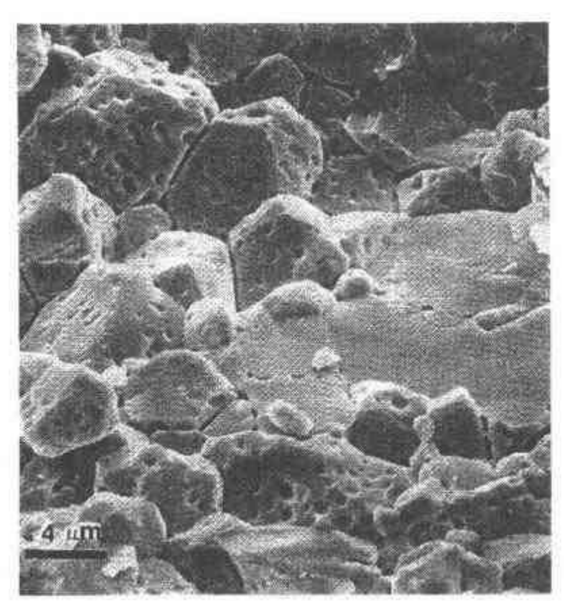


图 17-24　1600℃空气中热处理 36 小时的添加 MgO 的热压 Al_2O_3。注意由于碳杂质氧化形成 CO 气泡而引起的大面积的肿胀和孔隙(断裂面,SEM)(S. J. Bennison 提供)

17.3　增韧陶瓷的显微结构

在本节中,我们将介绍通过设计以达到较高断裂韧性值(10—30MPam$^{1/2}$)的陶瓷材料的显微结构。在将要讨论到的所有情况中,增韧会导致阻尼曲线行为(R-curve)的存在,即随着裂纹的扩展,断裂的抵抗力会增加(见卷 6,第 12 章第 12.6.6.1 节)。阻尼曲线的斜率(扯裂模数)决定裂纹尺寸对材料强度的影响。具有较高扯裂模数的显微结构,对裂纹的尺寸并不敏感。材料的强度因此决定于 R-curve 的形状和初始裂纹的长度(Evans,1990)。

许多提高陶瓷韧性的方法已经得到了发展(Evans,1990;Harmer 等,1992)。增韧机制可简便地分为两类:行程区增韧和桥接区增韧。

• p.192 •

17.3.1　行程区增韧机理

在行程区增韧中,所施加的应力诱使裂纹前端"行程区"的显微结构发生变化。之后,随着裂纹的生长,在其后会形成一个扩展的行程区。如果行程区的显微结构变化中包含不可逆转的体积膨胀,那么裂纹将处于受压状态,从而达到增韧的效果。行程区会随着裂纹的扩展而扩展,从而会自动出现阻尼曲线的行为。这类增韧机理包括相变增韧和微裂纹增韧。

相变增韧主要是指在含 ZrO_2 的陶瓷中发生的从四方相向单斜相的马氏体相变而导致的体积膨胀。有三类主要的相变增韧陶瓷,分别叫做:部分稳定 ZrO_2(PSZ),四方 ZrO_2 多晶体(TZP)和 ZrO_2 增韧 Al_2O_3(ZTA)。图 17-25 示出了含 9mol%MgO 的部分稳定 ZrO_2(即 Mg-PSZ)的低倍像。将这种材料先在立方相区进行烧结,然后在立方相和四方相区内

进行热处理。最终得到的显微结构由 50μm 的立方 ZrO_2 颗粒和最大尺寸为 300nm 的透镜状四方相淀析物(35Vol%—40Vol%)组成。该四方相淀析物可从更高放大倍数的图 17-26 中看到。为了清楚地显示其结构,对试样进行了化学腐蚀。该类材料具有约 12—14MPa·$m^{1/2}$ 的断裂韧性稳定值(即在最大裂纹扩展下)和约 600MPa 的抗弯强度,该强度值不随裂纹的尺寸而显著改变(Marshall,1986)。图 17-27 示出了含 3mol% Y_2O_3 的四方相 ZrO_2 多晶体(Y-TZP)的显微结构。该材料在四方相区进行烧结以产生亚微米的四方相晶粒显微结构。Y-TZP 的强度通常比 Mg-PSZ 要高,但韧性要低。Y-TZP 的典型强度和韧性数值分

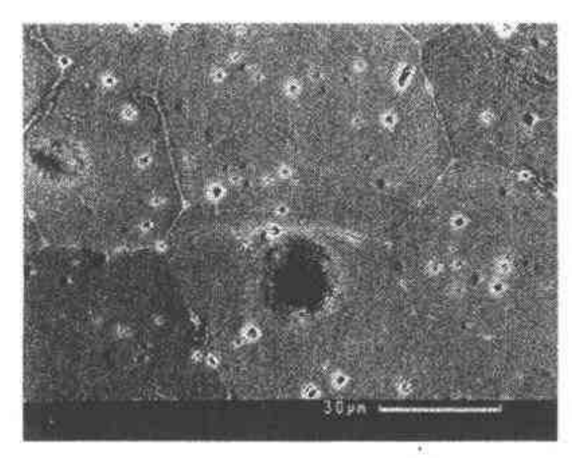


图 17-25 Mg-PSZ 相变增韧陶瓷的低倍像。大晶粒为含四方相细微淀析物(≈30nm)的立方 ZrO_2(≈50μm)(SEM,抛光面)(D. B. Marshall 提供)

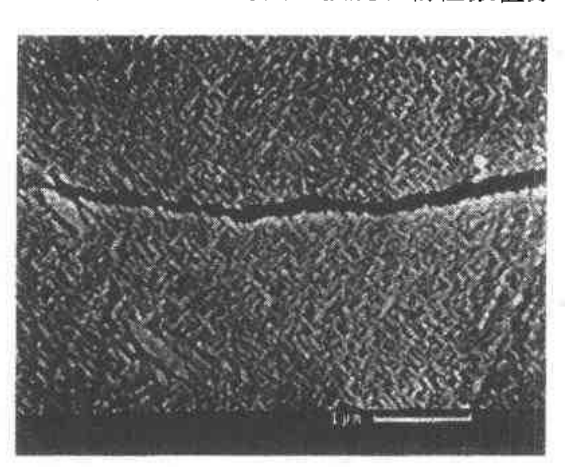


图 17-26 为图 17-25 的高倍像。经化学腐蚀后显示出的四方相淀析物(SEM,抛光并腐蚀)(D. B. Marshall 提供)

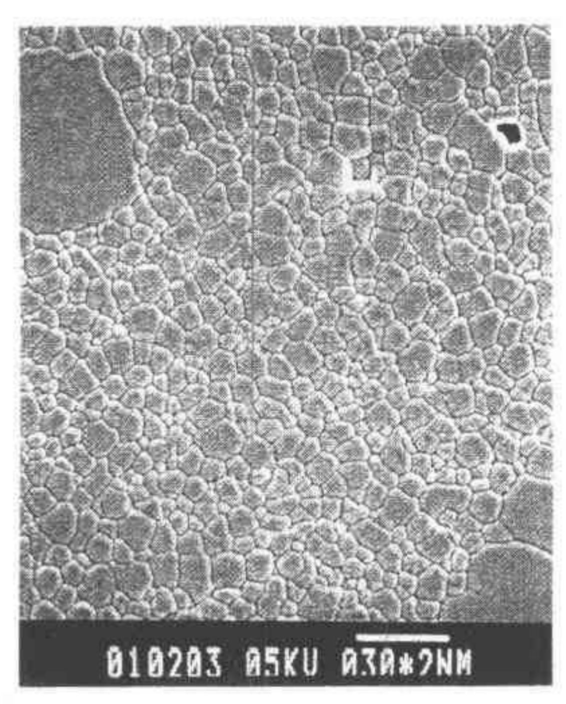


图 17-27 含 3mol% Y_2O_3 的 ZrO_2(Y-TZP)多晶体的显微结构(SEM,抛光面)(R. Hannink 提供)

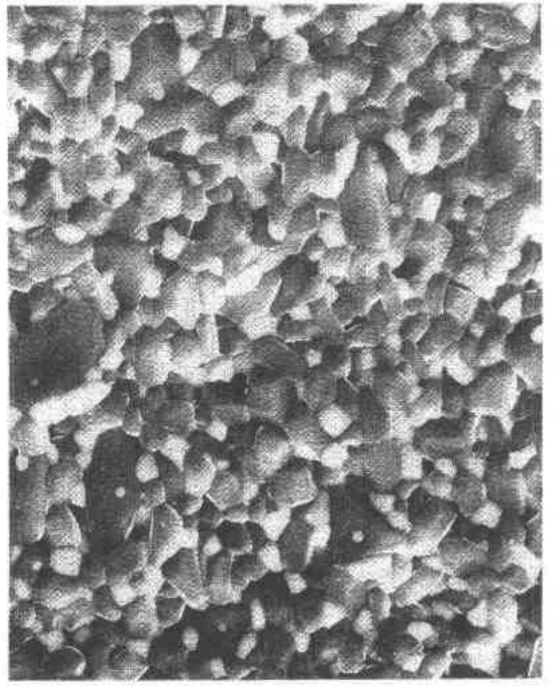


图 17-28 含 15mol%3Y-ZrO_2 的氧化锆增韧氧化铝(ZTA)的显微结构(SEM,抛光面)。颜色较浅相为四方相氧化锆(D. R. Clarke 提供)

别在 0.5—1.5GPa 和 6—8MPa · $m^{1/2}$范围内。图 17-28 示出了含有 15mol%四方相 ZrO_2 颗粒的 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷的显微结构(ZTA)。断裂韧性在约 4—8MPa · $m^{1/2}$的范围内的 ZTA 已经制备出来。

• p.193 •

微裂纹增韧被证实存在于各种两相陶瓷中，包括单斜相 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 和 TiB_2 增韧 SiC(Evans，1990；Rühle 等，1987)。在微裂纹增韧中，外加载荷的应力场会在由于热膨胀系数失配而导致的残余张应力区域内产生微裂纹。如果第二相粒子的热膨胀系数大于基体，粒子便会受到静张应力和荷载的应力场的作用而产生微裂纹。相反，如果基体的膨胀系数比第二相粒子更大，基体将会产生微裂纹。上述的每种情况中，微裂纹代替体积致使体积膨胀，从而产生与相变增韧相类似的增韧效果。一些技术已被用来表征微裂纹的行程区。具有空间高分辨率测量弹性模量的扫描声学显微镜(SAM)(Quinten 和 Arnold，

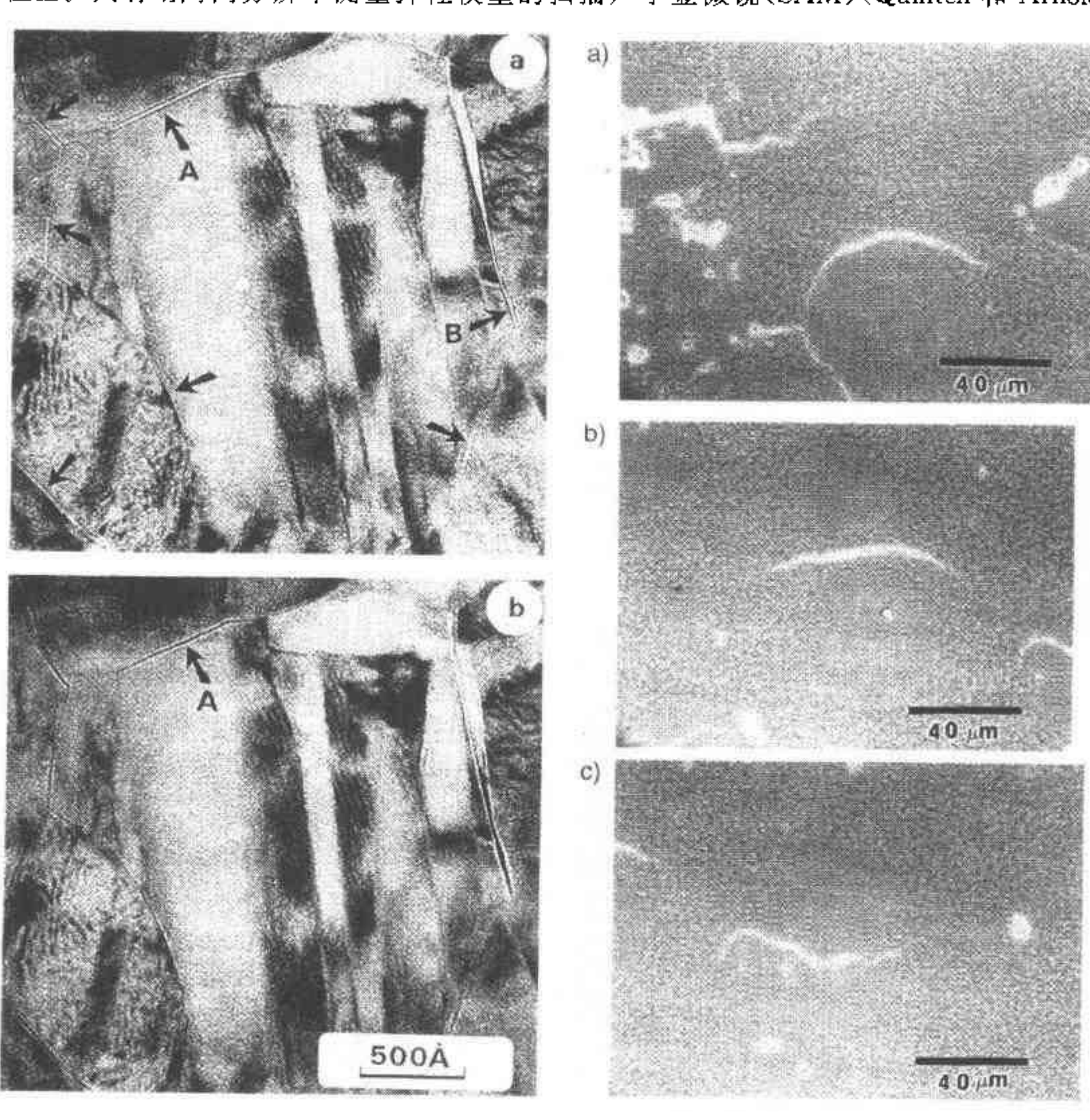


图 17-29　氧化锆中四方相向单斜相转变过程中产生的微裂纹的明场像。微裂纹的衬度反比于(a)欠焦、(b)过焦(TEM)(D. R. Clarke 提供)

图 17-30　氧化铝-莫来石基体中与 Al_2O_3 团聚体相关的微裂纹(低压 SEM，抛光面，未施导电层)。(A. Khan 提供)

1989)已经成功地用于记录多晶 Al_2O_3 和玻璃陶瓷材料的行程区(Evans,1990)。透射电镜(TEM)被用来表征 Al_2O_3/ZrO_2 和 SiC/TiB 中的微裂纹(Evans,1990)。Al_2O_3/ZrO_2 中微裂纹的 TEM 像如图 17-29 所示。径向微裂纹的可观察性取决于它们与入射电子束的倾斜度。TEM 中样品的倾角在所有方向上被限制在±45°之间,因此可观察到的微裂纹的比例为 30%(Evans,1990)。低压高分辨 SEM 对未施导电涂层试样的观察可分辨出 Al_2O_3 莫来石体系中的微裂纹,如图 17-30 所示。对试样进行染色然后用光学显微镜进行观察的方法已成功地在 Al_2O_3 ZrO_2 体系中观察到了微裂纹的行程区,如图 17-31 所示。

• p. 195 •

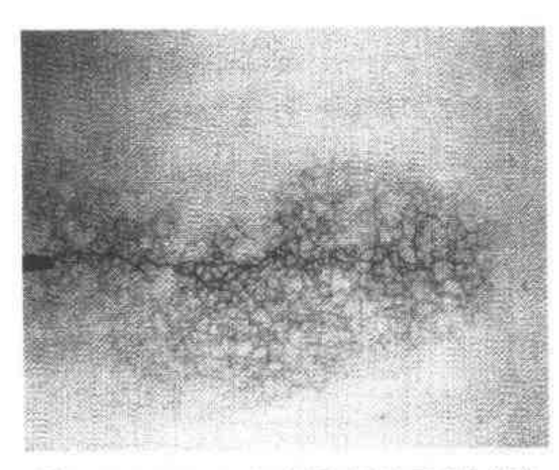


图 17-31 Al_2O_3-ZrO_2 中通过染色显示的微裂纹行程区(E. H. Lutz 和 N. Claussen 提供)



图 17-32 连续 SiC 纤维增强锂铝硅玻璃(LAS)的断裂面。从中可看出纤维的剥离与拔出(SEM)(D. R. Clarke 提供)

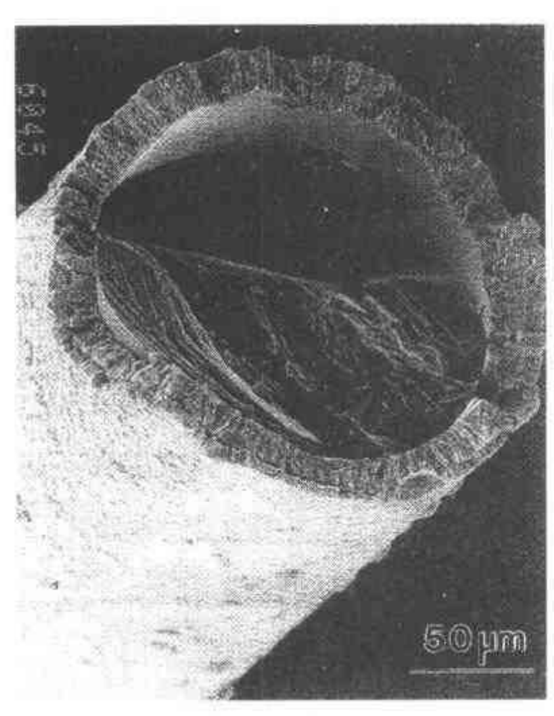
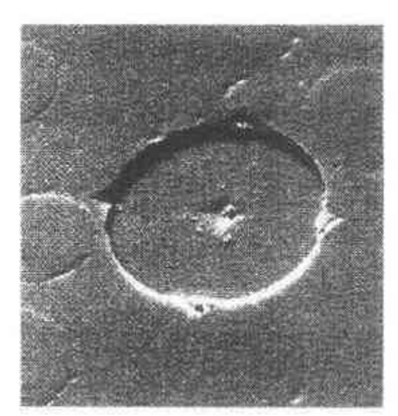


图 17-33 电子束蒸发法在其表面镀铜的刚玉纤维(SEM)(C. Levi 提供)

17.3.2 桥接区增韧机理

若裂纹尖端后部的增强体(如纤维,晶须,延性相和大晶粒)仍未受损伤,它们便会使裂纹尖端免受外加载荷的完全作用,从而达到增韧效果(Evans,1990)。延性增强体通过桥接会显著提高韧性,典型的例子为 WC/Co,其韧性值约为 $16MPa \cdot m^{1/2}$。金属定向氧化法(DIMOX)制备的 Al_2O_3/Al 材料是延性增强体增韧的另一例子。在脆性材料体系中,最大的增韧效果发生在连续纤维增韧的陶瓷材料中。图 17-32 示出了连续相 SiC 纤维增韧的 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2(LAS)玻璃的断裂表面。在这些体系中,增韧主要是通过的纤维/基体界面的抗解离和滑移阻力实现的。为了



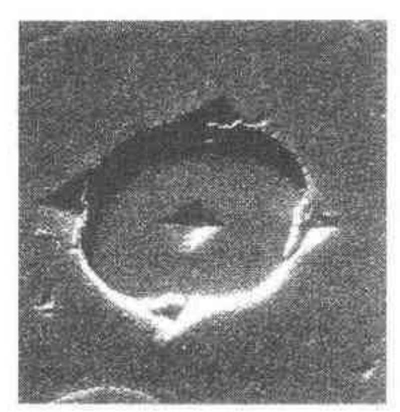


图 17-34　SiC-Li-Al-Si 复合材料中三角锥形压痕器压痕后的 SiC 纤维（SEM，抛光面）（D. B. Marshall 提供）

控制界面接合强度和抗剪切能力，经常对纤维进行涂敷（图 17-33）。Mashll 和 Oliver（1987）开发了一种用于测量单根纤维和基体摩擦应力大小的技术。在该方法中，一种标准的压痕器被用来对纤维的端部加力使纤维被压低于基体表面，如图 17-34 所示。测量所施的作用力和纤维与基体之间滑动的距离，便可计算出纤维与基体之间的摩擦应力。

独石陶瓷材料，例如 Si_3N_4 中，柱状晶粒可通过桥接效应提高材料韧性。图 17-35 说明了 Si_3N_4 陶瓷中裂纹与长柱状晶粒之间的相互作用从而通过晶粒桥接产生增韧。



图 17-35　高韧 Si_3N_4 中裂纹与柱状晶粒的相互作用，裂纹长度约为 800μm 时材料的断裂韧性约为 $9MPam^{1/2}$（SEM，抛光面）（C. W. Li 提供）

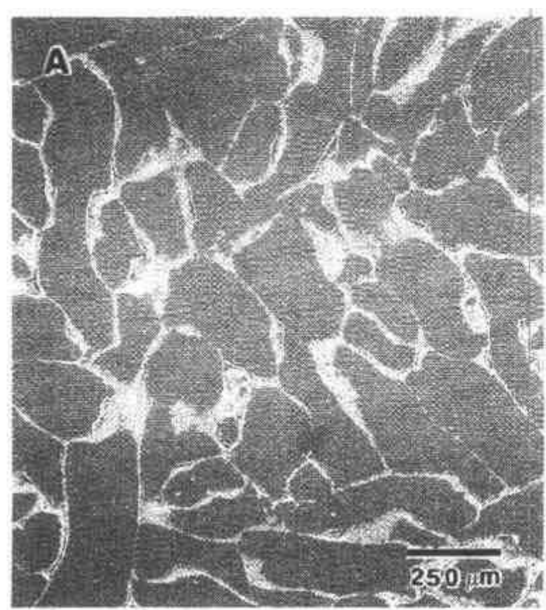
• p. 196 •

17.4　新型结构及制备方法

17.4.1　纤维独石结构

近来，一类具有某种独特结构的陶瓷已经出现。基于 Coblenz（1988）首先提出的工艺概念，Halloran 及其合作者开发出了多种由不同相组成的所谓纤维独石陶瓷（Baskaran 等，1993；Baskaran 和 Halloran，1993，1994）。如图 17-36 所示，上述陶瓷材料由长柱状的单相“晶胞”材料组成，这些长柱状“晶胞”被其界面上的第二相薄层界面相分开。若对界面相材料进行慎重选择使其成为力学弱层，例如石墨，那么在材料破坏过程中长柱状“晶胞”便会发生剥离，从而实现非灾难或适度的破坏（Baskeran 和 Halloran，1993）。显然，通过对物相及形状进行适当的剪裁，设计一种可极大地提高材料断裂功结构的潜在可能性是存在的。

工艺过程的详细介绍如 Baskaran 等所述（1993）。该工艺主要包括：制备主相材料的素体纤维，并将其浸入第二相粉体的悬浮液中进行涂敷，将涂敷的纤维在模具中压实，最



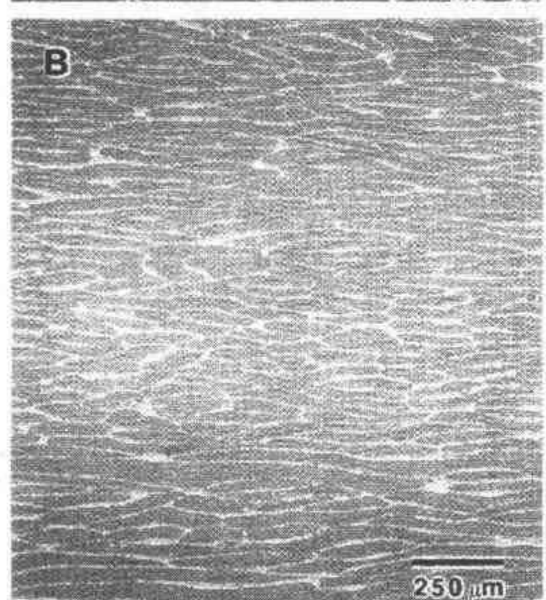


图 17-36　短状纤维无序分布的 SiC/BN 纤维独石材料抛光面的 SEM 照片(SiC 为晶胞、BN 为晶胞壁)(A)垂直于热压方向(B)平行于热压方向

(S. Baskaran 和 J. W. Halloran 提供)

Al_2O_3 和莫来石基体中。这种所谓的复相双极结构相对于基体每种组成材料而言,对裂纹有超强忍耐力,以及展示出的对显微结构粗化相当强的抵抗力。这些现象已在如下的复相双极材料中得到证实:Al_2O_3/Al_2TiO_5(Padture 等,1991,1993)和 Al_2O_3/C-ZrO_2(French,1990)。

后进行一般或热压烧结。该项工艺可广泛应用,对不同成分的陶瓷材料均可适用。如今,已经制备出了具有如下晶胞/晶胞壁组合的纤维独石材料:SiC/石墨、Si_3N_4/BN、Al_2O_3/Al_2O_3:ZrO_2、Al_2O_3/Al_2TiO_5、Al_2O_3/Ni 及 Ce-TZP/Ce-TZP:Al_2O_3。

· p. 197 ·

17.4.2　复相双极结构

若将陶瓷粉体与不同成分粉体喷雾干燥制备的团聚体进行混合,便可能获得新的复合材料。在该材料中,一种结构的类球体分散在于第二种结构的基体之中。Claussen 及其合作者(Claussen,1984;Lutz 等,1991;Lutz 和 Claussen,1991a,b)设计出了这样的复相结构,并将其用于部分稳定 ZrO_2 基组成中。特别是 Lutz 等(1991)发现,若团聚体的 m-ZrO_2 含量高于基体,相变过程会产生受压区域从而提高基体材料的径向压应力。这些现象反过来会导致裂纹分叉和阻尼曲线行为。

· p. 198 ·

在单相团聚体被分散于两相粉体中的情况中,在单相材料中晶粒的快速生长会形成具有晶粒尺寸两极分布的显微结构(Harmer 等,1992)。该结构如图 17-37 所示。从中可以看出球形的粗晶粒 Al_2O_3 分布在细晶粒的

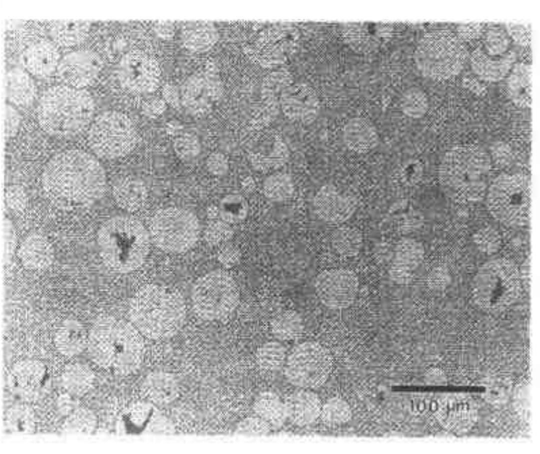


图 17-37　分散于氧化铝:莫来石为 50:50Vol% 基体中且 Al_2O_3 团聚体含量为 30Vol% 的复相双极材料的光学照片(A. Khan 提供)

17.4.3 与金属前聚体相关的制备工艺

近年来，特别是高温超导材料的发展（Yurek 等，1987；Haldar 等，1987；Yurek 等，1988；Sandhage 等，1991），对金属前聚体经反应制备陶瓷材料的兴趣又重新兴起。另外，也由于几种优于一般制备工艺的新工艺（均包括 Al 的氧化）已经发展起来。这些方法将在后面进行详细介绍。注意，虽然反应结合（RBAO）可制备出 100%的陶瓷材料，但金属导向氧化法和 C^4 材料法（见 17.4.3.3 节）两者中仍存在残留金属。

17.4.3.1 反应结合

最近，Claussen 及其合作者开发出了一种他们称之为反应结合（RBAO）制备 Al_2O_3 基陶瓷的新方法（Claussen 等，1989，1990；Wu 等，1991）。在该方法中，将 Al_2O_3 与 Al 粉（30—60Vol%）的混合料仔细研磨，然后在 300—900MPa 的压力范围内模具或等静压成型，最后对素坯进行氧化/烧结处理。在适合的工艺条件下，可获得 100%的陶瓷制品，可达到理论密度的 96%—98%。该工艺的优点包括：a）由于金属含量高，因此素坯的强度高，机加工性能好；b）可使用纯度不高，价格低廉的原料；c）由于铝粉在氧化过程中的膨胀可弥补烧结过程中的收缩，因此可获得接近于净尺寸的结构。

· p. 199 ·

到目前为止，虽然已经确认当 Al 粉还是固态时相当比例的氧化反应已经发生，但对 RBAO 过程的反应机理还不完全清楚。进一步研究发现 ZrO_2 的存在有利于反应的进行，估计是 ZrO_2 能促进氧传输的动力学过程。或许并不奇怪，由于反应顺序的复杂性（Wu 等，1993），制品的最终结构对诸如研磨条件，成型压力和升温速率等许多工艺条件都很敏感。如果不对这些工艺参数进行优化，样品便会鼓胀或产生裂纹，或者试样中心的反应就会进行得不完全（Holz 等，1994）。虽然该方法起源于 Al_2O_3 陶瓷的制备，但 RBAO 技术也可成功地运用于其它体系，如莫来石（Wu 和 Claussen，1991；Claussen 和 Wu，1991），Al_2O_3-ZrO_2（Wu 等，1993；Wu 和 Claussen，1992）和 Al_2O_3-SiC（Gesing 等，1990）。例如，图 17-38 示出了用该方法制备的莫来石样品的 SEM 显微像。注意该样品具有较高的致密度，残余 Al 已不存在。其中白色晶粒是在球磨过程中引入的 t-ZrO_2。

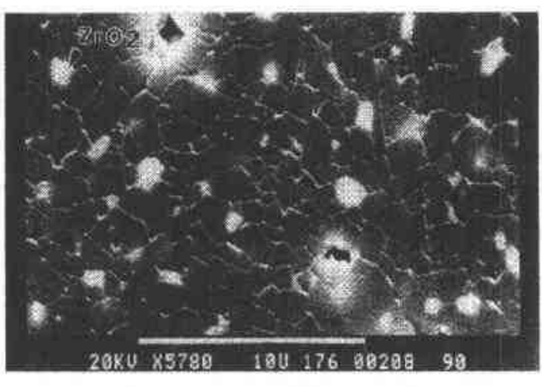


图 17-38 反应结合莫来石的显微结构的 SEM 像，起始成分为 34Vol%Al_2O_3，26Vol% SiC 和 40Vol%Al。白色晶粒为球磨引入的 t-ZrO_2（S. Wu 和 N. Claussen 提供）

17.4.3.2 金属导向氧化法

在由 Lanxide 公司首先开发的金属导向氧化法（DIMOX）工艺中（Newkirk 等，1986，1987；Claussen 和 Urquart，1990；Brandon，1994），一层二维的氧化物前沿层从熔融的铝液中向外生长，并穿过一个多孔的预型体。最终得到的结构由其中有许多纵横交错的金属铝的通道的柱状 Al_2O_3 大晶粒所组成。该工

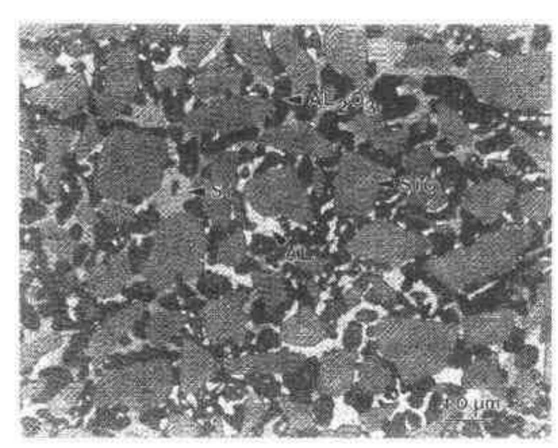


图 17-39 DIMDX 制备的 Al_2O_3/Al 复合材料中 SiC 颗粒的光学照片(P. Niskanen 提供)

艺与一般陶瓷制备工艺相比具有几个优点。或许最重要的一点是由于氧化前沿层很容易进入预型体或模型中，因此可以制得净尺寸大型部件。另外，前驱体材料相对便宜，并且制备温度(950—1250℃)显著低于普通烧结温度。DIMOX 的主要缺点是反应速率相对较低，仅为 0.2—0.3mm/hr。

Brandon(1994)目前已知的对金属导向氧化中氧化铝生长机理的流行解析进行了回顾。由于氧化过程分为几个阶段，其中包括先是尖晶石层，其后是薄层的 MgO 介稳层的形成，因此作为合金元素的 Mg(>0.2wt%)的存在在 DIMOX 工艺中是致关重要的。正是这层 MgO 介稳层的还原反应给铝液提供氧才会有 α-Al_2O_3 的持续生长。图 17-39 示出了用 DIMOX 工艺制备的 SiC 颗粒增强 Al_2O_3 基复合材料的显微结构。

17.4.3.3 共连续陶瓷复合材料

• p.200 •

Breslin(1993)发现了一种制备 Al_2O_3/Al 共连续复合材料(C^4)的新工艺。该方法从实验上讲非常直接了当，只要将 SiO_2 的预型体放入铝液即可。预型体与铝液发生还原反应，SiO_2 被细密的渗入 Al 和 Al_2O_3 的网络所完全代替。显示这种独特结构的照片如 17-40所示。该方法的一个独特之处在于，用于替代的材料几乎可以完全仿造玻璃质预型体的结构，因此在净尺寸制备复杂部件方面具有巨大的优势。该方法的另外一项优点是从报道的反应速度(在 1050℃时大于 1mm/n)来看较为经济。尽管反应机理还不是完全清楚，但 Breslin 等(1993,1994)提出一个模型认为预型体表面的 SiO_2 首先被还原形成一层 Al_2O_3 薄层，然后铝液沿着 Al_2O_3 层中的裂纹向内渗透，该裂纹是由于 SiO_2 向 Al_2O_3 转变过程中体积减少而形成的张应力造成的。共连续材料由于具有较高的热导率、较高的强度(约 700MPa)和韧性以及与纯金属相比具有较好的刚性和耐磨性，因此在汽车领域具有良好的应用前景。

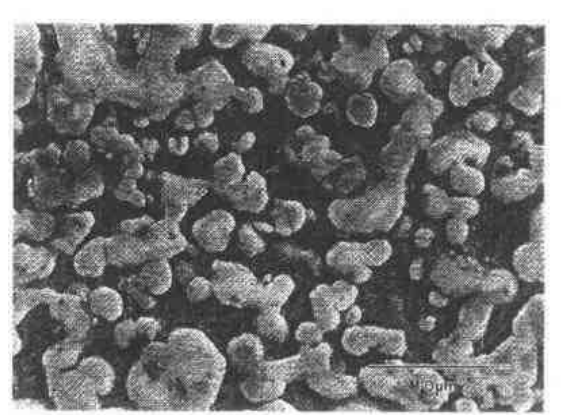


图 17-40 由 α-Al_2O_3(较浅相)和 Al(较深相)组成的共连续复合材料(C^4)典型结构的 SEM 照片。该试样是在 1423K 将高纯度的 SiO_2 玻璃预型体放入商用纯的铝液处理 4h 获得的(M.C. Breslin 提供)

17.4.4 控制成核形成的结构

经证明影响陶瓷体最终结构的最有效方法是对成核进行控制。在该方法中，将所需取向或物相的晶种放入素坯中，这些晶种便会在烧结（或其它固化）过程中成为转变发生的优先成核位置。控制成核应用的典型例子如下所述。

· p. 201 ·

17.4.4.1 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$高 Tc 超导体的引晶技术

由于高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$(123)传输性质的高度各相异性，已经在控制这些晶体织构方面作了许多工作。目前，获得最高 J_c（临界电流密度）的工艺方法为熔化织构法（Jin 等，1988；McGinn 等，1990；Morita 等，1990）。虽然这项工艺有许多不同之处，但主要包括将素坯加热到固液不一致熔融点温度以上，以使 123 分解成 Y_2BaCuO_5(211)和液相。在冷却过程中，相反方向的反应便会发生，结果形成由直线排列的畴和 123 片晶组成的显微结构。在冷却过程中通过采用温度梯度可显著促进畴的排列程度。更有甚者，一些研究小组通过在素坯中加入单晶 $REBa_2Cu_3O_{6+x}$的晶种（此处 RE 为稀土元素，即 Sm，En，Gd 等（Murakami，1992；Morita 等，1991））获得了差不多为单畴的块状试样（约为 100cm^3 数量级）。使用稀土成分的优点在于与 123 粉体相比，晶种具有较高的熔点温度，因此在整个织构的熔化过程中可完全保持为固态。

123 织构熔化过程中的择优成核现象，在其它不均相位置也被观察到。例如，Chen 等（1993）已经证明将烧结过的 Al_2O_3 颗粒（500—1000μm）引入到 123 的粉末压块中，123 畴便会在 Al_2O_3 颗粒与基体的反应层中择优成核（见图 17-41）。



图 17-41 光学照片显示 $YBa_2Cu_3O_{5-\tau}$晶粒在 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$熔体和 Al_2O_3 晶种（A）上所形成的反应层（R）之间的界面上的优先成核。试样在 1050℃保温 0.5hr，970℃保温 0.5hr，然后急冷；$YBa_2Cu_3O_{6+\tau}$的不一致熔融温度约为 1005℃（Y.L.Chen 提供）

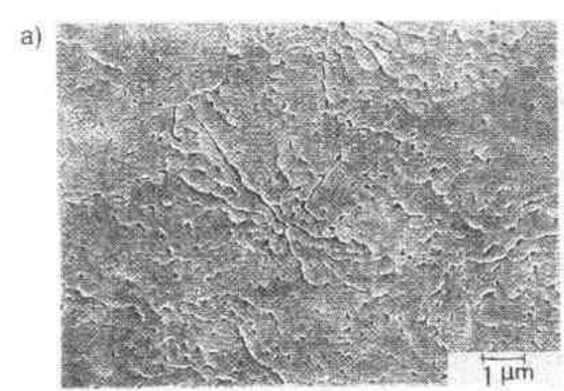
17.4.4.2 勃姆石溶胶-凝胶中的引晶技术

当勃姆石（γ-AlOOH）被加热时，它会经历如下顺序的反应：

$$\text{勃姆石} \to \gamma \to \delta \to \theta \to \alpha\text{-}Al_2O_3$$

· p. 202 ·

Messing 及合作者（Kumagai and Messing，1984，1985）研究表明，用 α-Al_2O_3 颗粒作勃姆石的晶种，θ→α-Al_2O_3 的转变动力学加快，并且转变温度降低。进一步地，通过在烧结中调整中等级的孔隙，对已知的退火处理，引晶会得到更为致密规则的结构（见图 17-42）。引入晶种的有效与否，与 α-Al_2O_3 籽晶的尺寸有关，因此与 0.4μm 的籽晶相比，



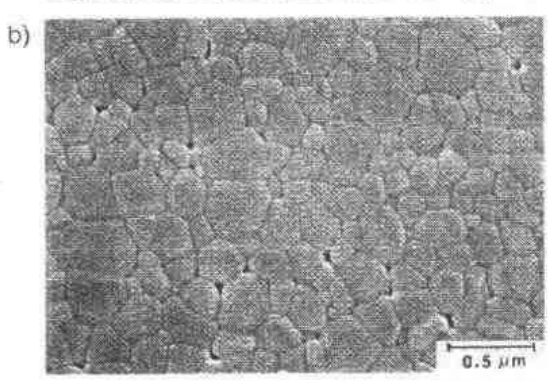


图 17-42　SEM 照片显示了引入和未引入籽晶的勃姆石凝胶的烧结体结构之间的差别。(a)未引入籽晶的勃姆石凝胶、空气中 1200℃处理 100 分钟。(b)引入密度为 5×10^{13}粒/cm^3 的 α-Al_2O_3 籽晶的勃姆石凝胶，空气中 1185℃处理 100 分钟(G. Messing 提供)

0.1μm 的籽晶对于形成高致密度的制品更加有利(Kumagai and Messing，1985)。另外，Kumagai 和 Messing(1985)报道，理想的籽晶体积比约为 5×10^{13} 粒/cm^3(即加入 1.5wt%，0.1μm 的籽晶)。

17.4.5　陶瓷材料的模型结构

在本节中，我们举出一些在陶瓷制备研究中有用的模型结构。已经开发出了许多方法以控制陶瓷中的气孔率。一个最好的方法是 Glaeser 和 Rödel 开发的用光学石印技术使刚玉中一定尺寸和形状的孔隙、孔隙通道排列整齐。将这样的刚玉表面与致密的多晶 Al_2O_3 结合以形成孔隙结构被很好控制的界面。这样经过剪裁的结构可用来研究 Al_2O_3 中的气孔拖曳(图 17-43)和裂纹愈合(Rödel 和 Glaeser，1987，1990)。

• p. 203 •

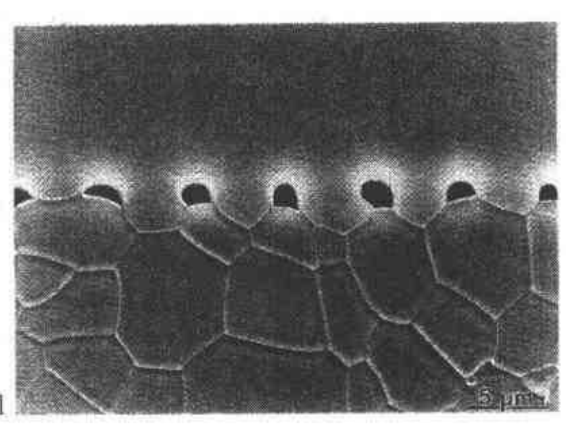


图 17-43　刚玉和多晶 Al_2O_3 的界面迁移拖曳气孔的周期排列(SEM，抛光面)(J. Rodel 提供)

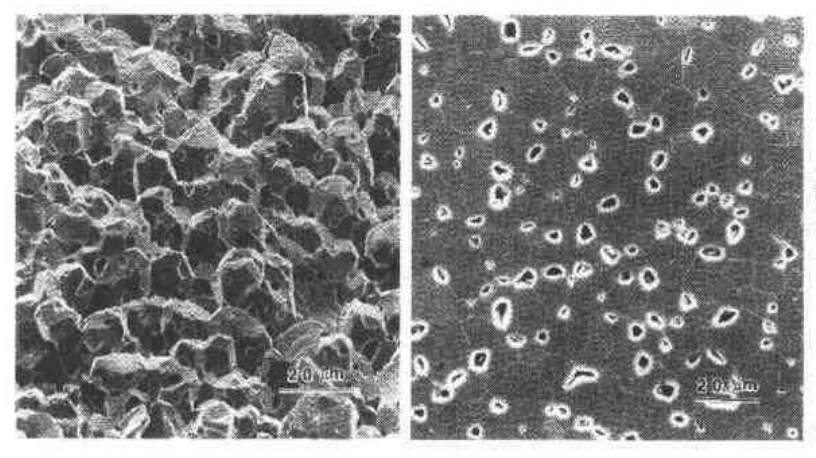
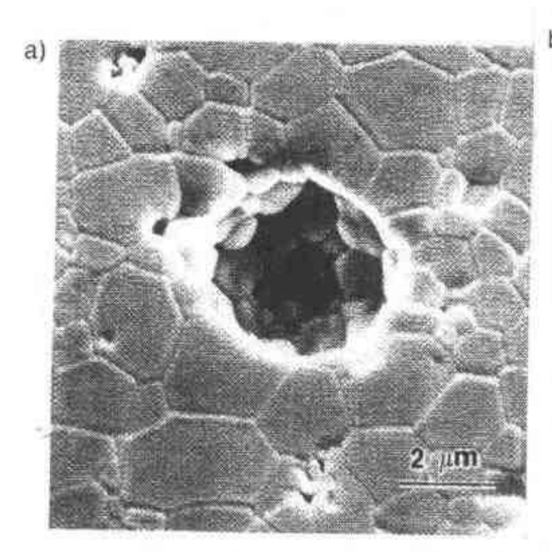


图 17-44　胶乳球注入烧损工艺制备的 Al_2O_3 烧结最后阶段的模型结构左：断裂面　右：抛光面　(J. Zhao 提供)

通过运用胶乳球注入-燃损工艺开发出了研究烧结最后阶段的模型结构(Zhao 和 Harmer,1992)。具体步骤为,将陶瓷粉体与尺寸控制的乳胶球进行混合,经过煅烧、烧损形成人造的相近尺寸的气孔。在随后进行的烧结和晶粒长大过程中,其结构便会发展成为理想的烧结最后阶段所具有的显微结构,如图 17-44 所示。这样的模型结构已经被用来研究在烧结最后阶段气孔分布对显微结构变化的作用(Zhao 和 Harmer,1988,1992)。图 17-45显示了 Al_2O_3 中晶粒生长和晶粒配位数对大气孔的闭合作用。在小尺寸晶粒处(小于临界值),由于热力学的原因大气孔在烧结过程中不会闭合。低于临界晶粒配位数,由于气孔周围高配位的晶粒造成气孔呈凹面(与固体粒子相对应而言),因而处于热力学的稳定状态。高于临界配位数,气孔的曲率有利于其自身发生收缩,然而这个过程的动力学是



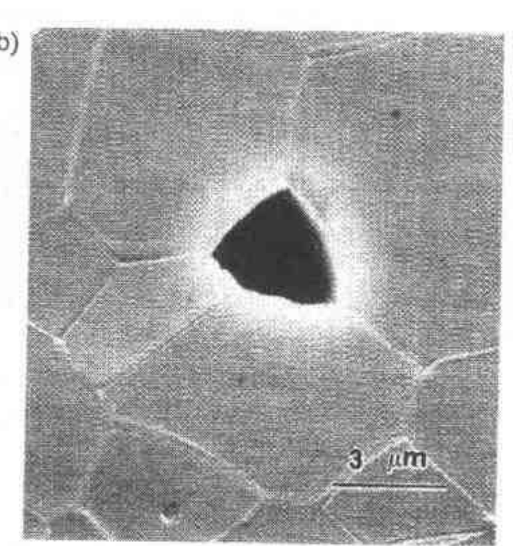


图 17-45 为在 1620℃烧结数分钟(a)和在 1800℃烧结 5 小时(b)后的未加添加剂的 Al_2O_3 陶瓷的显微结构,其中存在尺寸约 5μm 的典型的圆形气孔。注意气孔曲率由于晶粒配位数的变化从凹面(a)向凸面(b)转变。尽管(b)中的气孔形状更为有利,但由于较慢的致密动力学速率,因此(a)中的气孔形状也能存在(SEM,抛光面)(J. Zhao 提供)

如此缓慢,以至于没有明显的收缩发生(Zhao 和 Harmer,1988)。

· p. 204 ·

Ready 发展了通过在活性气体的环境中烧结可以在陶瓷粉料坯体中获得可控气孔的显微结构的一种方法。活性气体可促进气体传输,从而促进晶粒的粗化(Ready 等,1987)。图 17-46 示出在 HCl 气氛中烧结以促进气体传输的 Fe_2O_3 坯体的显微结构。晶粒的最终尺寸约为 25μm,试样的致密度仅为 55%。原料的粒径仅为 0.2μm。该方法已经应用于包括 ZnO,MgO 和 Al_2O_3 等其它不同氧化物中。

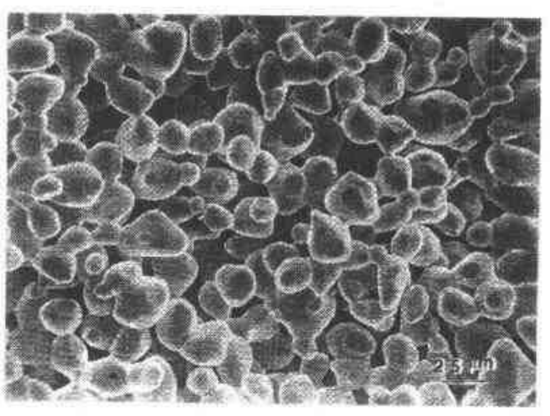


图 17-46 促进气体传输制备的 Fe_2O_3 的粗晶化结构。样品在 1300℃,50%HCl+50%He 气氛中烧结 30min。烧结体致密度约为 55%,原料的尺寸为 0.2μm(SEM,断面)(D. W. Ready 提供)

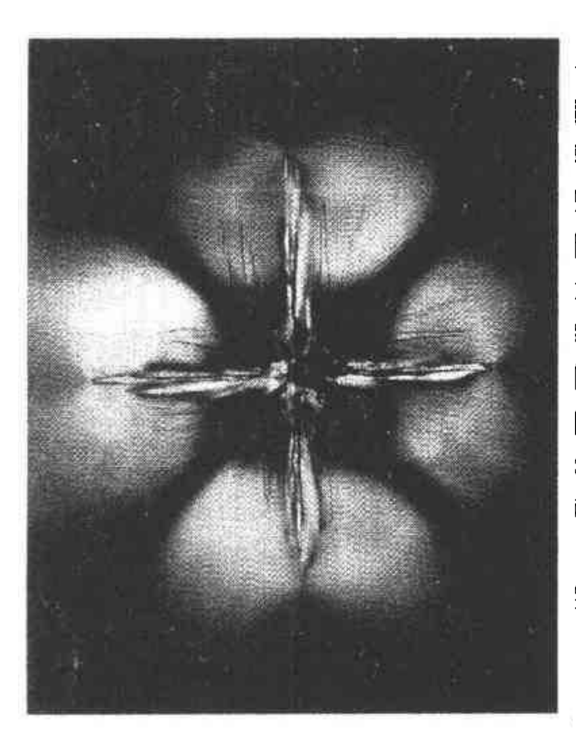


图 17-47 LiF 晶体中激光诱导的裂纹。主裂纹沿{100}晶面形成，应力简单干涉条纹显示了损伤区周围存在较强的应力场(光学，透射光，双偏振)(Z. Y. Wang 提供)

在单晶陶瓷和玻璃中人工引入内裂纹的一种工艺为激光诱导裂纹(Wang 等，1988)。将激光聚焦于透明的固体内部，便会产生界限分明的内部裂纹。图 17-47 示出了 LiF 内激光诱导的裂纹。激光在 LiF 内部引起的损伤形式包括扁平的沿{100}面的径向裂纹。应力简单干涉条纹显示围绕受损区存在较强的残余应力场，这与维氏压痕的损伤区非常相似。激光诱导产生的裂纹已经被用来研究各种单晶陶瓷和玻璃的裂纹愈合和断裂现象(Wang 等，1992)。该方法的一个主要特点是可生成不受环境污染的内表面。

Monahan 和 Halloran(1979)，以及近来的 Kaysser 等(1987)开发出了一种研究 Al_2O_3 中异常晶粒长大的模型结构。在该方法中，大的刚玉单晶球(直径约为 500μm)被埋入不同化学成分的 Al_2O_3 粉体中，热压烧结致密，然后热处理以研究晶粒生长行为。图 17-48 显示了单晶晶种长入添加 MgO 的 Al_2O_3 基体的情况。

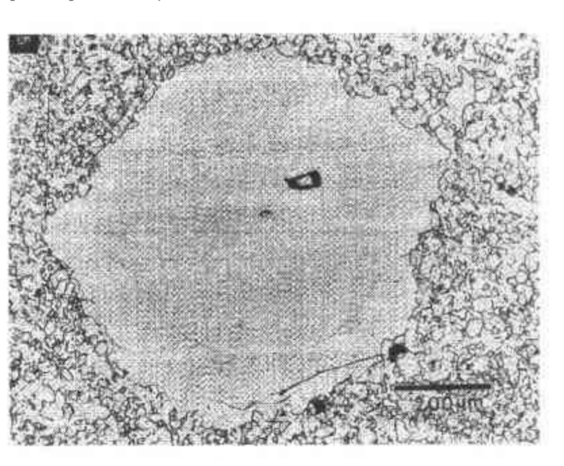


图 17-48 刚玉单晶籽晶长入 Al_2O_3+0.1wt% MgO 基体。该试样在 1850℃热压(35MPa)1 小时(光学照片，抛光面)(J. Blendell 提供)

• p. 205 •

17.5 电子陶瓷和光学陶瓷的显微结构

陶瓷广泛应用于包括电子包装、混合电路、电容器、换能器、制动器、传感器、电光元件、红外窗以及灯管(Moulson 和 Herbert，1990)等在内的光电领域。由于篇幅的限制，我们将讨论限制在几种重要的电子和光学陶瓷上。

电子封装是电子陶瓷应用最大的领域。氧化铝将继续被用作大多数陶瓷基板和封装用材料。图 17-49 显示了用于混合电路生产的商用氧化铝基板材料的显微结构。这种材料在晶界处存在玻璃相，该玻璃相可促进基板与组成电路的覆盖层(厚膜电阻器，导体等)材料之间的扩散连接。

厚膜电阻器(TFR)的显微结构如图 17-50 所示。它是由嵌在铅硅酸盐玻璃中的螺旋

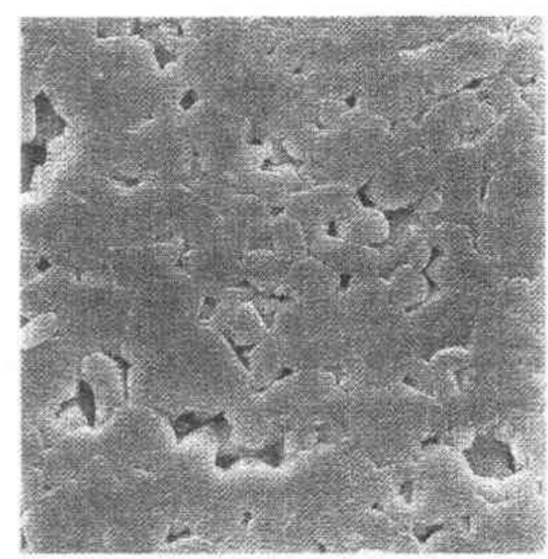
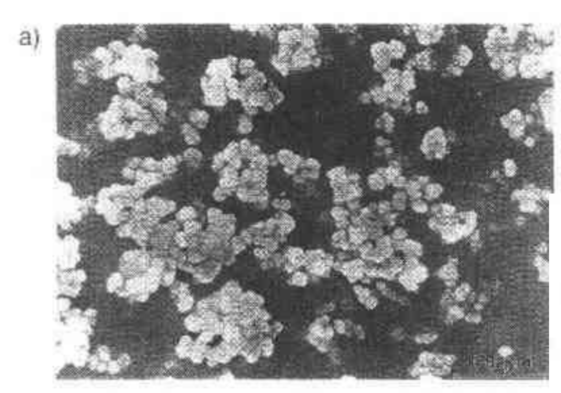


图 17-49　用于生产混合电路的商用氧化铝基板的显微结构(SEM，抛光面)(A. DiGiovanni 提供)



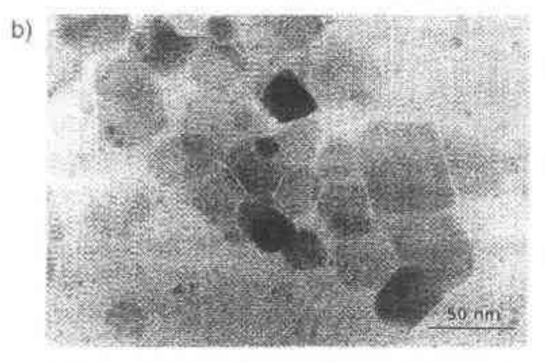


图 17-50　在铅硅酸盐玻璃中含 $Pb_2Ru_2O_6$ 团聚体导电粒子的厚膜电阻器的显微结构(a)低倍SEM 像显示导电粒子(浅色相)的环状结构和(b)高倍 TEM 像显示团聚体中晶粒间存在玻璃相(Y. L. Chen 提供)

链状的高度团聚的导电粒子 $Pb_2Ru_2O_6$ 所组成。团聚体中的单个氧化物导电粒子被一层薄的(1～5nm)非晶态层分开(图 17-50)。TFR 的电阻取决于导电粒子体积分数，和相互间连通性以及导电氧化物在玻璃中的溶解度等因素。导电粒子间的连通性可通过调节玻璃料颗粒与导电粒子的尺寸比来控制。小的 $Pb_2Ru_2O_6$ 颗粒团聚体(约为 300nm)在玻璃相熔化之前位于大的玻璃颗粒周围。随着玻璃的熔化，$Pb_2Ru_2O_6$ 积聚体便会在原来玻璃颗粒位置处形成螺旋链(图 17-50 中的白色区域)。导电性氧化物在玻璃中的有限溶解度会导致在从该粒子到玻璃相约 1μm 的范围内形成 Ru^{4+} 的成分梯度。该溶解度对电导性有显著的影响。

· p. 206 ·

AlN 基板由于其高热传导可用在一些特殊的领域。现在，热导率高达 $260W \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$(接近于铜的热导率)的 AlN 陶瓷已经商品化。商用 AlN 的显微结构如图 17-51 所示。AlN 使用如 Y_2O_3 和 CaO 作助烧剂，这些助

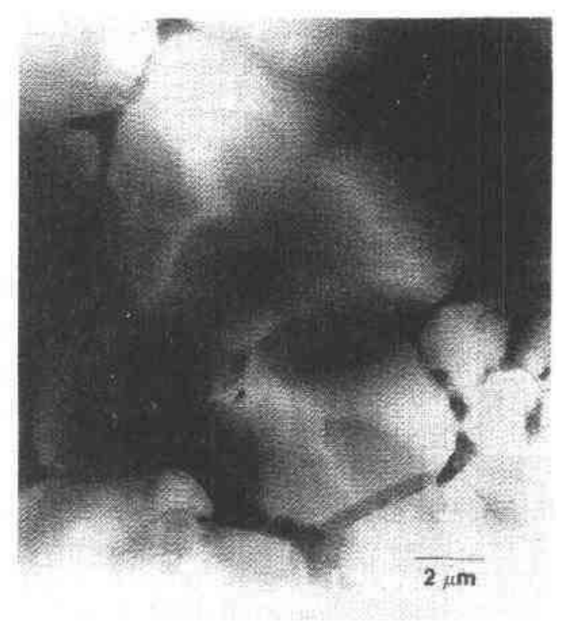


图 17-51　含有钇铝酸盐晶界相的商用 AlN 基板的显微结构(TEM)(M. R. Notis 和 A. Westwood 提供)

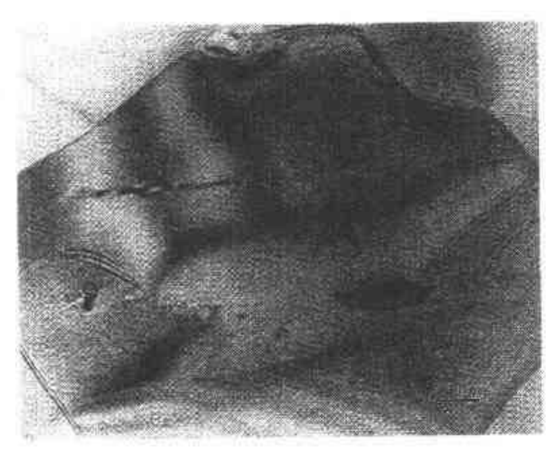


图 17-52　AlN 中的反相晶界缺陷。分析电镜研究表明缺陷处具有较高的氧浓度(TEM)(M. R. Notis 和 A. Westwood 提供)

烧剂可与 AlN 粉末中的氧化铝在烧结温度进行反应从而形成液相。这些液相会在冷却过程中析晶从而在晶界上形成第二相。晶界相会降低 AlN 的热导率。热导率可通过烧结后的热处理来提高。热处理的作用是通过蒸发消除晶界相或促进晶界相脱湿以提高 AlN 晶粒与晶粒直接接触的数量。在 AlN 陶瓷晶粒内部存在着影响热导率的面缺陷(图 17-52)。详细的微观结构和微观化学表征显示这些缺陷是富含氧的反向畴界(Westwood 和 Notis, 1991)。

• p. 207 •

多层陶瓷电容器(MLCs)构成了电子陶瓷的第二大用途，每年世界的产量超过 10^{10} 个。图 17-53 显示了典型的多层陶瓷电容器装置的结构，该结构为细晶粒(1—2μm)陶瓷介电层和传导电极(Ag/Pd)交替组成。其广泛用作介电体的材料为钛酸钡，钛酸钡中加入了各种添加剂以控制晶粒大小和介电性能。由于钛酸钡的介电常数随晶粒尺寸的减小而增加(Arlt 等, 1985)，因此在 MLC 中希望小尺寸的钛酸钡晶粒。介电常数对温度的依赖性可通过调整晶粒中添加剂的分布而消除。氧化物组分在烧结和晶粒生长中的不完全扩散会增加晶粒中的成分梯度，产生所谓的“芯-壳”结构(图 17-54)。这样会导致包括各区域居里点不同在内的非均匀性，最终会平化介电常数与温度的净效应。

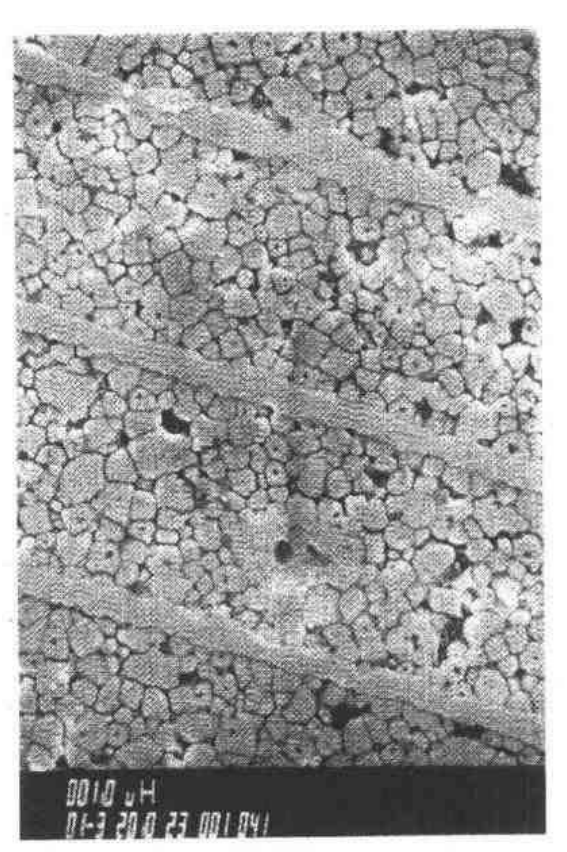


图 17-53　多层陶瓷电容器的横截面显示电极(Ag/Pd)将钛酸钡介电层分开(SEM, 抛光层)(J. Chen 提供)

• p. 208 •

张弛振荡器铁电体正日益成为广泛应用于多层电容器，压电感应器，电致伸缩执行器及传感器(Cross, 1987)等电子领域技术上的一类重要材料。这类材料的一个重要特点是它们包含有高价(＞+4)和低价(＜+4)离子补偿混合体，这些离子位于钙钛矿类晶体结构的八面体 B 位亚晶格中(Cross, 1987)。张弛振荡器铁电体包括 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) 和 $Pb(Fe_{2/3} \cdot W_{1/3})O_3$ (PFW)。张弛振荡器铁电体的电性能很大程度上受到 B 位亚晶格中 B 位离子有序性的影响。对于该体系，有序性可通过热处理或化学成分变化来控制(Harmer 等,

1989)。PST 是有序性能可逆受控于热处理的典型例子(Setter 和 Cross,1980)。而另一方面,PMN 是有序性受控于成分变化的另一个体系(Harmer 等,1989;Chen 等,1989)。对纯 PMN 的 TEM 研究显示,在无序基体中存在尺寸约 2—4nm 的不连续有序化学畴(见图 17-55),并且畴的尺寸不能通过退火来改变(Chen 等,1989)。畴生长阻力被视为有序区与无序区间成分分割的例证,例如有序区内 Mg : Nb 更接近于 1 : 1。可以通过调整 Mg : Nb 使其更接近 1 并用 La^{3+} 替代部分 Pb^{2+} 以保持电中性(见图 17-56)来在 PMN 中化学诱导有序区的形成。在制备张弛振荡器铁电体中碰到的一个实际问题是会形成不需要的烧绿石相。图 17-57 显示一种含有化学成分为 $Pb_2(Mg_{0.25}Nb_{1.75})O_{6.625}$ 的烧绿石的 PMN 陶瓷的显微结构。在这个例子中,烧绿石由于其

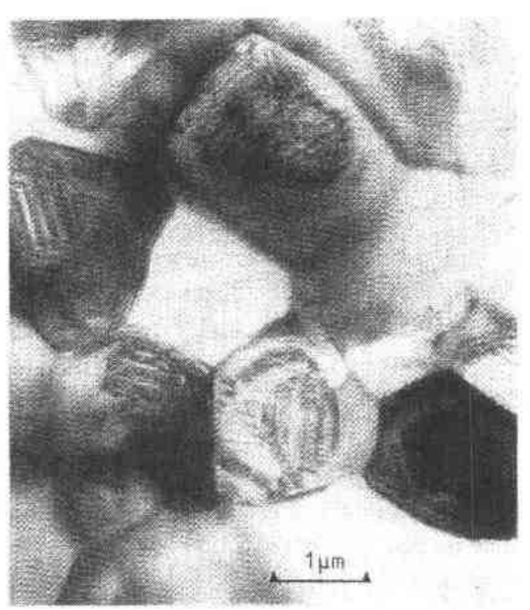


图 17-54 加入添加剂且具有介电性的"芯-壳"结构的钛酸钡电容器。每个晶粒的中心区域显示出铁电畴结构,分析表明随着离子被替代,铁电性降低(TEM)(M. Mecartney 提供)

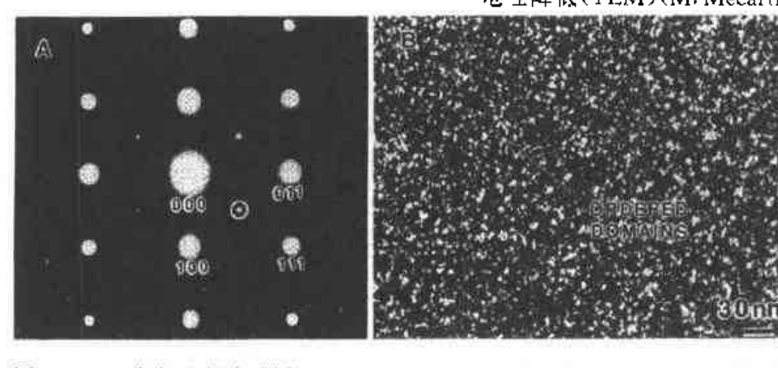


图 17-55 未加入添加剂的 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的暗场像显示无序基体中的有序畴(白色区)。电子衍射花样显示在[111]方向相应于 1 : 1 有序比的超格子斑点(J. Chen 提供)

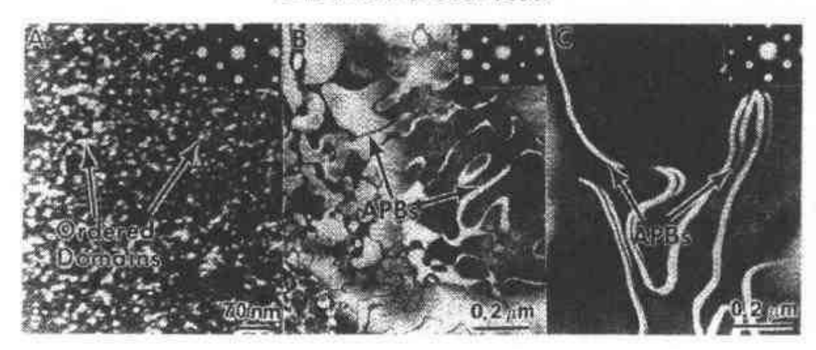


图 17-56 $Pb_xLa_{1-x}(Mg_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3})O_3$ 的暗场像(A)$x=0.05$ (B)$x=0.10$ (C)$x=0.20$ 显示出大范围的有序化和反相界。超格子花样显示与未加入添加剂的材料相比,该材料具有更大有序区(TEM)(J. Chen 提供)

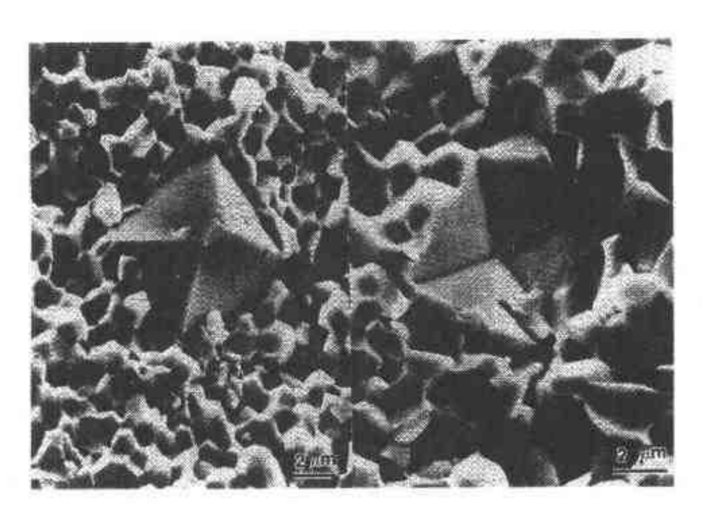


图 17-57 PMN 的断裂对应面显示具有八面体外形的烧绿石大晶粒(SEM)(J. Chen 提供)

典型的八面体外形可以被容易地区分出来(Chen 和 Harmer,1990)。已经开发出了减少烧绿石形成的工艺方法,包括预烧以形成 $MgNb_2O_6$ 并加入过量的 MgO 或过量的 PbO (Swartz 和 Shrout,1982)。

• p. 209 •

最后,我们将要说明几种分别应用于光学、红外和光电等不同领域的透明多晶氧化物的显微结构。透明氧化铝的最大应用是用作高压钠灯的密封管,估计年产大约为 3×10^7 只。透明氧化铝的一个新应用是用作牙科上的支撑架,从视觉上看它们比金属支撑架更好。添加 MgO 作固溶烧结助剂可制得透明的氧化铝(Bennison 和 Harmer,1990)。图 17-58 示出了添加 MgO 的氧化铝烧结体的显微结构。该材料具有晶粒规则,单相、低气孔率,高透明度的显微结构,与不加添加剂的氧化铝的显微结构(见图 17-12)形成鲜明对比,后者含有不规则晶粒,存在导致氧化铝不透明的闭气孔。透明性一般随

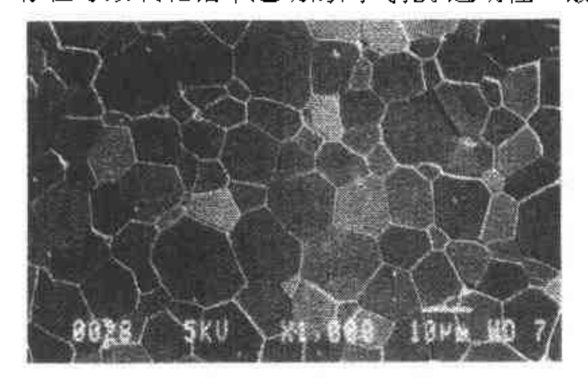


图 17-58 添加 MgO 且在 H_2 中烧结制得的透明氧化铝的高致密显微结构(SEM,抛光面)(W. H. Rhodes 和 G. C. Wei 提供)

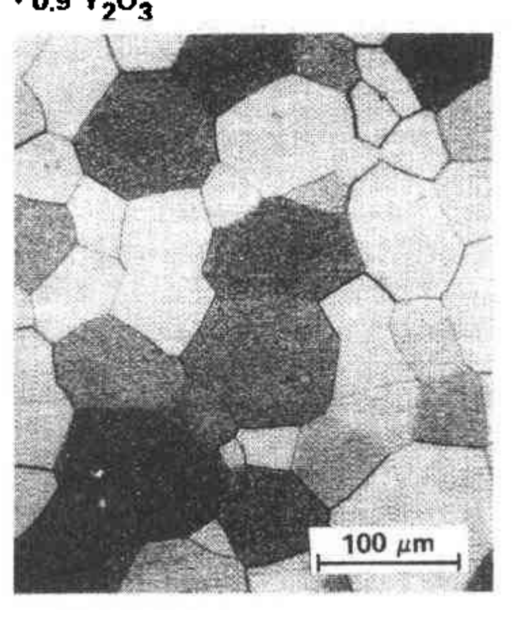


图 17-59 在两相区烧结(2150℃)且在单相区退火(1900℃)制得的 $0.09La_2O_3\cdot0.91Y_2O_3$ 的无气孔显微结构(W. H. Rhodes 提供)

晶粒尺寸的增加而增加，这是因为晶粒尺寸的增加会降低晶界对光的散射。透明的 Y_2O_3-La_2O_3 陶瓷已被 Rhodes 用瞬态第二相烧结法(Rhodes，1981)开发制作红外窗材料。在该体系中，Rhodes 将成分选在两相区以在烧结的气孔移动阶段控制晶粒的生长，然后将成分移至单相区，退火处理制得透明陶瓷。图 17-59 示出了用瞬态第二相法烧结制得不含气孔的 $0.09La_2O_3 0.91Y_2O_3$ 陶瓷的显微结构。Heartling(1970)首先通过热压法制备出一种重要的透明钛酸铅镧锆(PLZT)电光陶瓷。后来 Snow(1973)用气氛烧结工艺，Hardtl(1975)用热等静压烧结制备出了相同陶瓷。在上述所有方法中，均需要加入过量的 PbO 以在烧结温度(1200—1350℃)形成液相。需将处理时间延长到 18—60h、在致密后以使液相蒸发来提高透明度。已经发现在 PLZT 中透明度随晶粒尺寸的增加而下降，Rhodes(1995)认为是铁电畴界对光的散射增加了。图 17-60 示出了透明 PLZT 的显微结构。要想更多了解透明多晶氧化物的发展情况，读者可参阅 Rhodes(1995)有关这个方面的综述文章。

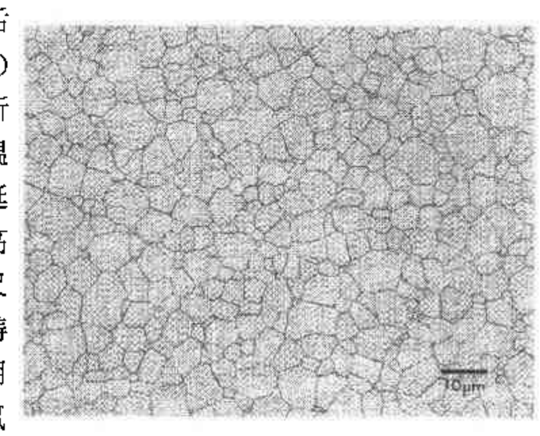


图 17-60　热压透明 PLZT 陶瓷的显微结构(光学照片)(G. H. Haertling 提供)

· p. 210 ·

17.6　致　　谢

作者感谢福特汽车公司，国家科学基金会(NSF)，DARPA，海军研究室(ONR)，空军科学研究室(AFOSR)提供的经费支持。

17.7 参考文献

Adar, F., Clarke, D. R. (1982), in: *Microbeam Analysis:* Heinrich, K. F. J. (Ed.). San Francisco: San Francisco Press, pp. 307–310.

Anastassakis, E., Pinczuk, A., Burstein, E., Pollak, F. H., Cardona, M. (1970), *Solid State Commun. 8,* 133.

Arlt, G., Hennings, D., de With, G. (1985), *J. Appl. Phys. 58,* 1619.

Baskaran, S., Halloran, J. W. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76,* 2217.

Baskaran, S., Halloran, J. W. (1994), *J. Am. Ceram. Soc. 77,* 1249.

Baskaran, S., Nunn, S. D., Popovic, D., Halloran, J. W. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76,* 2209.

Bennison, S. J., Harmer, M. P., (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* C90.

Bennison, S. J., Harmer, M. P. (1985a), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* C22.

Bennison, S. J., Harmer, M. P. (1985b), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* 591.

Bennison, S. J., Harmer, M. P. (1990), *Ceram. Trans. Am. Ceram. Soc. 7,* 13.

Bergstrom, T. B., Jennings, H. M. (1992), *J. Mater. Sci. Lett. 11,* 1620–1622.

Brandon, D. G. (1994), in: *Encyclopedia of Advanced Materials:* Bloor, D., Brook, R. J., Flemings, M. C., Mahajan, S. (Eds.). Oxford: Pergamon Press.

Breslin, M. C. (1993), *U.S. Patent 5214011.*

Breslin, M. C., Xu, L., Daehn, G. S., Fraser, H. L. (1993), *Applications of Continuous Ceramic Composite Materials for Automotive Components,* SAE Technical Paper Series No. 930184. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers.

Breslin, M. C., Daehn, G. S., Fraser, H. L. (1994), in: *Low Thermal Expansion Alloys and Composites:* Stephens, J. J., Frear D. R. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 185–194.

Brown, P. W., Hellmann, J. R., Klimkiewicz, M. (1993), *Microsc. Res. Tech. 25,* 474.

Chen, J., Harmer, M. P. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73,* 68.

Chen, J., Chan, H. M., Harmer, M. P. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 593.

Chen, Y. L., Zhang, L., Chan, H. M., Harmer, M. P. (1993), *J. Mater. Res. 8,* 2128.

Claussen, N. (1984), in: *Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II:* Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (Eds.). Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 325–351.

Claussen, N., Urquart, A. W. (1990), in: *Encyclopedia of Materials and Engineering, Suppl. Vol. 2:* Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 1111–1115.

Claussen, N., Wu, S. (1991), *Ceram. Trans. 22,* 631.

Claussen, N., Le, T., Wu, S. (1989), *J. Eur. Ceram. Soc. 5,* 29.

Claussen, N., Travitzky, N. A., Wu, S. (1990), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 11,* 806.

Coblenz, W. S. (1988), *U.S. Patent 4772524.*

Cross, L. E. (1987), *Ferroelectrics 76,* 241.

Danilatos, G. D. (1988), *Adv. Electron. Electron Phys. 71,* 109.

Danilatos, G. D. (1991), *J. Microsc. 162,* 391.

Danilatos, G. D. (1993), *Microsc. Res. Tech. 25,* 529.

Evans, A. G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73,* 187.

Evans, A. G., Dalgleish, B. J. (1986), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 7,* 1073.

French, J. D. (1990), *Thesis,* Lehigh University, Bethlehem, PA.

Gesing, A. J., Burger, G., Luce, E., Claussen, N., Wu, S., Travitzky, N. A. (1990), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 11,* 821.

Gifkins, C. (1970), *Optical Microscopy of Metals.* New York: Elsevier.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Roming Jr., A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. (1992), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis,* 2nd ed. New York: Plenum Press.

Guiberteau, F., Padture, N. P., Cai, H., Lawn, B. R. (1993), *Phil. Mag. A68,* 1003.

Haertling, G. H. (1970), *Bull. Am. Ceram. Soc. 49,* 564.

Haldar, R., Lu, Y. Z., Giessen, B. C. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51,* 538.

Hardtl, K. H. (1975), *Bull. Am. Ceram. Soc. 54,* 201.

Harmer, M. P., Bennison, S. J., Narayen, C. (1983), *Mater. Sci. Res. 15,* 309.

Harmer, M. P., Chen, J., Peng, P., Chan, H. M., Smyth, D. M. (1989), *Ferroelectrics 97,* 263.

Harmer, M. P., Chan, H. M., Miller, G. A. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75,* 1715.

Holz, D., Wu, S., Scheppokat, S., Claussen, N. (1994), *J. Am. Ceram. Soc. 77,* 2898.

Hooton, J. A., Merz, W. J. (1955), *Phys. Rev. 98,* 409.

Hu, Y.-H., Chan, H. M., Wen, Z. X., Harmer, M. P. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69,* 594.

Jin, S., Tiefel, T. H., Sherwood, R. C., Davis, M. E., van Dover, R. B., Kammlott, G. W., Fastnacht, R. A., Keith, H. D. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52,* 74.

Kaysser, W. A., Sprissler, M., Handwerker, C. A., Blendell, J. E. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70,* 339.

Kumagai, M., Messing, G. L. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67,* C230.

Kumagai, M., Messing, G. L. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* 500.

Lange, D. A., Sujata, K., Jennings, H. M. (1991), *Ultramicrosc. 37,* 234.

Lange, F. F. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72,* 3.

Lutz, H. E., Claussen, N. (1991a), *J. Eur. Ceram. Soc. 7,* 209.

Lutz, H. E., Claussen, N. (1991b), *J. Eur. Ceram. Soc. 7,* 219.

Lutz, H. E., Claussen, N., Swain, M. V. (1991), *J. Am.*

Lutz, H. E., Claussen, N., Swain, M. V. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 11.

Ma, Q., Clarke, D. R. (1993 a), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 1433.

Ma, Q., Clarke, D. R. (1993 b), *Experiments in Smart Materials and Structures, AMD Vol. 181, ASM Symp. Proc.* Materials Park, OH: ASM.

Ma, Q., Pompe, W., French, J. D., Clarke, D. R. (1994), *Acta Metall. Mater. 42*, 1673.

Marshall, D. B. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 173.

Marshall, D. B., Oliver, W. C. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 542.

McGinn, P., Chen, W., Zhu, N., Lanagan, M., Balachandran, U. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 1455.

McKernan, S. (1993), *Proc. 51st Annu. Meeting MSA:* Bailey, G. W., Rieder, C. L. (Eds.). San Francisco: San Francisco Press, pp. 910–911.

Monahan, R. D., Halloran, J. W. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 564.

Morita, M., Miyamoto, K., Doi, K., Murakami, M., Sawano, K., Matsuda, S. (1990), *Physica C 172*, 383.

Morita, M., Takebayashi, S., Tanaka, M., Kimura, K., Miyamoto, K., Sawano, K. (1991), in: *Proc. ISS '90: Advances in Superconductivity III:* Kajimura, K., Hayakawa, H. (Eds.). Berlin: Springer.

Moulson, A. J., Herbert, J. M. (1990), *Electroceramics.* London: Chapman and Hall.

Murakami, M. (Ed.) (1992), *Melt Processed High Temperature Superconductors.* Singapore: World Scientific.

Newkirk, M. S., Urquart, A. W., Zwicker, H. R. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 81.

Newkirk, M. S., Lesher, H. D., White, D. R., Kennedy, C. R., Urquart, A. W., Claar, T. D. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 8*, 879.

Padture, N., Bennison, S. J., Runyan, J., Rodel, J., Chan, H. M., Lawn, B. R. (1991), *Ceram. Trans., Vol. 19: Advanced Composite Materials:* Nair, K. M. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 715–721.

Padture, N. P., Bennison, S. J., Chan, H. M. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 2312.

Quinten, A., Arnold, C. (1989), *Mater. Sci. Eng. 122*, 15.

Readey, D. W., Quadir, T., Lee, J. (1987), *Mat. Sci. Res. 21*, 485.

Rhodes, W. H. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 13.

Rhodes, W. H. (1995), in: *Phase Diagrams in Advanced Ceramics:* Alper, A. M. (Ed.). San Diego, CA: Academic Press, pp. 1–41.

Rödel, J., Glaeser, A. M. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C 172.

Rödel, J., Glaeser, A. M. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 592.

Rodriguez, M. A., Chen, B. J., Snyder, R. L. (1992), *Physica C 195*, 185.

Rossi, G., Burke, J. E. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 654.

Rühle, M., Evans, A. G., McMeeking, R. M., Charalambides, P. G., Hutchinson, J. W. (1987), *Acta Metall. 35*, 2701.

Sandhage, K. H., Masur, L., Smith, G., Poole, J., McKimpson, M. (1991), in: *High Temperature Superconducting Compounds III:* Whang, S. H., Das-Gupta, A., Collings, E. (Eds.). Warrendale, PA: Minerals, Metals, and Materials Society.

Setter, N., Cross, L. E. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 4256.

Shaw, N. J., Brook, R. J. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 107.

Snow, G. S. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 91.

Soni, K. K., Chabala, J. M., Mogilevsky, R., Levi-Setti, R, Zhang, K., Wolbach, W. S., Bryan, S. R. (1994), *Surf. Interface Anal. 21*, 117.

Stearns, L. C., Zhao, J., Harmer, M. P. (1992), *J. Eur. Ceram. Soc. 10*, 473.

Stujits, A. L. (1977), in: *Ceramic Microstructures '76:* Fulrath, R. M., Pask, J. A., (Eds.). Boulder, CO: Westwood Press.

Swartz, S. L., Shrout, T. R. (1982), *Mater. Res. Bull. 17*, 1245.

Thomas, G., Goringe, M. J. (1979), *Transmission Electron Microscopy of Materials.* New York: Wiley.

Wachtman, J. B. (1993), *Characterization of Materials.* Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann.

Wang, Z., Harmer, M. P., Chou, Y. T. (1988), *Mater. Lett. 7*, 224.

Wang, Z., Harmer, M. P., Chou, Y. T. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 1596.

Westwood, A., Notis, M. R. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 1226.

Williams, D. B. (1984), *Practical Analytical Electron Microscopy in Material Science.* Mahwah, NJ: Philips Electronic Instruments, Electron Optics Publishing Group.

Williams, D. B., Pelton, A. R., Gronsky, R. (Eds.) (1991), *Images of Materials.* New York: Oxford University Press.

Williams, D. B., Soni, K. K., Tseng, M. W., Chabala, J. M., Levi-Setti, R. (1993), *J. Microsc. 169*, 163.

Wu, S., Claussen, N. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2460.

Wu, S., Claussen, N. (1992), in: *Solid State Phenomena, Vol. 25/26: Sintering '91:* Chaklader, A. C. D., Lund, J. A. (Eds.). Vancouver, Canada: Sci-Tech Publications, pp. 293–300.

Wu, S., Gesing, A. J., Travitzky, N. A., Claussen, N. (1991), *J. Eur. Ceram. Soc. 7*, 277.

Wu, S., Holz, D., Claussen, N. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 970.

Yurek, G. J., Van der Sande, J. B., Wang, W. X., Rudman, D. A., Zhang, Y., Matthiesen, M. M. (1987), *Met. Trans. 18A*, 1813.

Yurek, G. J., Van der Sande, J. B., Rudman, D. A., Chiang, Y.-M. (1988), *J. Metals 40*, 16.

Zhao, J., Harmer, M. P. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 530.

Zhao, J., Harmer, M. P. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 830.

一般阅读资料

Brook, R. J. (Ed.) (1991), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Oxford: Pergamon Press.

Fulrath, R. M., Pask, J. A. (Eds.) (1977), *Ceramic Microstructures '76'*. Boulder, CO: Westview Press.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York: Wiley.

Lee, W. E., Rainforth, W. M. (1994) *Ceramic Microstructures, Property Control by Processing*. London: Chapman & Hall.

Pask, J. A., Evans, A. G. (Eds.) (1987), *Ceramic Microstructures '86'*. Materials Science Research, Vol. 21. New York: Plenum Press.

Rhodes, W. H. (1995), *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*. San Diego, CA: Academic Press.

18 精 加 工

Krishnamoorthy Subramanian

World grinding Technology Center, Norton Company, Worcester, MA, U. S. A.

(齐龙浩 译 关振铎 司文捷 校)

目 录

符号与缩语表

A_I	新表面面积
C	单位面积晶粒数
d	切削深度
D_e	等价直径
d_g	磨料颗粒尺寸
E_f	断裂能
E_p	塑性变形能
F_g	单个磨粒的受力
F_n	法向载荷
G	Griffith 裂纹扩展参数
h	磨屑厚度
K	常数
N	零件数
P	功率
R_a	表面光洁度
T	时间
U	比能量

V_p　处于变形状态的材料体积

V_s　砂轮速度

V_w　加工速度

σ_y　屈服强度

CBN　立方氮化硼

CNC　计算机数字控制

HIP　热等静压

HPSN　热压氮化硅

L.C.　劳动力成本

MOR　弹性模量

MRR　材料去除率

M.T.C.　机床成本

OHC　额外消耗成本

· p. 218 ·

18.1 引　言

本章介绍陶瓷零件生产过程中的最后一道加工工序。陶瓷零件在最终使用之前要进行精加工以满足一定的形状尺寸、表面光洁度和质量要求。精加工的要求决定于使用情况。

机械加工是最普遍的精加工方法。它利用施加于工件的能量去除材料并形成具有一定形状的新表面。能量转移通常通过使用研磨材料来完成,这种使用研磨材料的机械加工工艺称作研磨加工,没有使用研磨材料,同样产生这种能量转移的加工方法称做非研磨加工方法。

研磨加工可应用于陶瓷坯体(未烧结),白瓷(部分烧结)和硬瓷(完全致密的陶瓷)制品的加工。研磨加工和表面精加工方法包括磨削、研磨、珩磨、抛光、磨料射流喷射切割和超声加工。

用于陶瓷零件的加工磨削方法是最通用的。它们使用固定于砂轮上的金刚石磨料,并将其作用于各种不同外形的加工表面。有时这种工艺也称作珩磨,超精加工等。

磨料也可以不刚性地固定在砂轮上使用。这种方法称作自由研磨加工。它们有研磨、抛光、超声加工、水射流和磨料射流精加工等。

金刚石是陶瓷精加工中使用最广泛的磨料。而研磨加工通常选用以金刚石粉和研磨膏形式的普通磨料。未烧结和半烧结陶瓷制品也偶尔使用普通磨料、碳化物锯或使用硬质合金、陶瓷、金刚石制成的单刃切割工具来加工。

无磨料加工方法是利用各种其他方法把能量转移到陶瓷材料表面。他们包括激光束加工、放电加工、离子束加工、电子束加工、化学加工和电化学加工。

本节介绍研磨加工方法。它是精加工陶瓷所使用的最普遍的工艺方法。关于无磨料精加工方法可参见参考资料,如《工程材料手册》(1991)。

关于专业术语。陶瓷工作者常用“grinding(磨削)”来表示物料粉碎或在尺寸上的减少。表示这种物料加工过程的其它词还有“milling”“crushing”等。这都不是“grinding”一词在本章所代表的意思。这里是指一种精加工方法,即利用磨料以及各种磨床和工艺在零件上产生具有所要求的几何形状和特性的表面。

18.2 陶瓷精加工的要求

18.2.1 陶瓷磨削的应用

18.2.1.1 电子陶瓷

· p. 219 ·

电子陶瓷部件是指显微集成芯片、磁头和基板之类的计算机零件。它们需要大量的精加工。这些加工通常用来生产单独的部件,例如显微集成芯片是制造在单个晶片上的许多部件。它们也被用来形成能提供特殊功能的表面形貌,例如,磁头和硬盘之间间隙的一致

性和可靠性就是靠磁头表面的精密外形来实现。一般来说，电子陶瓷的精加工在零件几何形状方面有非常严格的公差要求。另外，对精加工后表面的残余应力也有苛刻的限制，因为它们会影响陶瓷的电磁性能。通常，为了减少锯缝宽度或者减少在磨削过程的材料损失，电子陶瓷加工采用非常薄的砂轮。最小的锯缝损失有助于增加每片晶片制造的部件数量。在这种加工中广泛地采用微米级的金刚石颗粒。磨粒尺寸的均匀性、质量和分布严重影响磨削的效果。另外，砂轮的一致性、公差、均匀性和平衡限度也会影响磨削结果。在电子陶瓷磨削中，针对不同的加工要求，采用了各种专用的磨床。各种常规的磨料以及金刚石磨料以粉状、泥浆状或混合物状应用于电子陶瓷零件的珩磨和抛光。在特殊情况下，偶尔非常小表面的改性采用电子束加工完成。

18.2.1.2　技术陶瓷

技术陶瓷是开发利用各种陶瓷性能，如电、热性能和耐腐蚀性能等的零件。它们的应用包括照明用石英管、半导体部件封装、核能、生物医学、光学纤维等。技术陶瓷的加工常常涉及到把大零件或管子切割成具有最小缺口损伤的小零件，同时也经常要求无划痕或

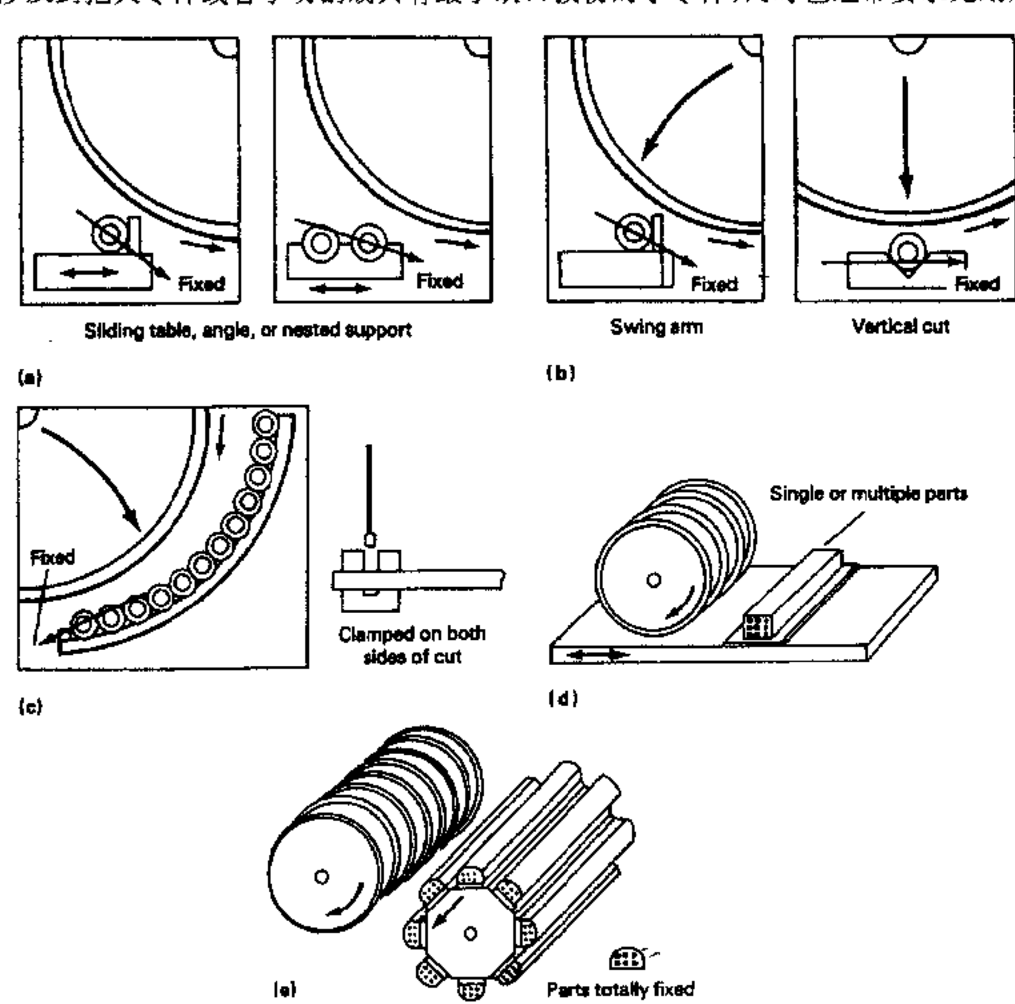


图 18-1　单片砂轮和多片砂轮组切割陶瓷零件的示意图(Dudley,1990)：
(a)单片砂轮切割(运动零件)；(b)单片砂轮(零件固定)；(c)单片砂轮(固定零件)；
(d)多片砂轮/往复式工作台；(e)砂轮组/组合装卡

镜面光洁度的平面精加工。图18-1表示在单轮和组合砂轮切割零件中使用的典型配置。技术陶瓷加工采用广泛的结合剂种类和磨料尺寸。技术陶瓷磨削使用的典型产品有切断刀片和布郎沙特或圆盘砂轮。磨削工艺的优化、砂轮的公差以及被加工材料的特性都严重地影响该磨削工艺的成功应用。树脂和金属结合的砂轮均被用于技术陶瓷的加工。自由磨料(传统的磨料和金刚石磨料)也广泛地应用于技术陶瓷的精加工 研磨和抛光工艺。

18.2.1.3 传统陶瓷

传统陶瓷是低密度、多孔陶瓷。它们一般尺寸较大或成块状,应用在陶瓷呈受残酷的热、电或化学性能的地方。其典型应用实例有:耐火材料、炉衬、电子零件、涂层陶瓷等。传统陶瓷的磨削加工在形状和结构上变化很大。磨削加工广泛地使用金属结合剂砂轮,用来切断零件或形成大平面。为了获得高的砂轮耐用度,传统陶瓷的磨削广泛地采用了金属结合和电镀的金刚石砂轮。与其它的应用相比,传统陶瓷的缺口损伤标准和公差要求一般很宽。因此,它们可以允许因使用金属结合剂砂轮产生的较高磨削功率和磨削力或因使用电镀砂轮造成的差的光洁度和破损。然而,对于有严格公差要求的应用来说,仍需要仔细考虑选择金属结合剂类型和其性能,以及使用砂轮修整。

· p. 220 ·

18.2.1.4 先进陶瓷

先进陶瓷是供机械和结构使用的高强度、高密度(低气孔率)陶瓷。由于它们具有高硬度和高强度,所以这些材料最难磨削。图18-2是一些磨削后的先进陶瓷零件。这类零件的典型要求是磨削后要有高的残留强度,并且要采用生产上可行的磨削方法(即短的磨削周期、经济的磨削工艺,以及一定的零件质量)。

· p. 221 ·

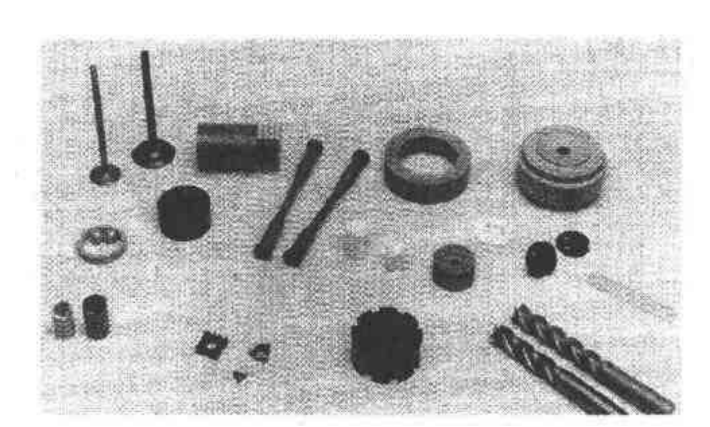


图 18-2 一些由生产磨削工艺精加工的先进陶瓷零件

18.2.2 陶瓷精加工方法

先进陶瓷所要求的各种研磨精加工类似于金属和碳化物合金零件所使用的精加工,(Subramanian,1987a)。图 18-3(a)表示可以用于磨削先进陶瓷零件的一系列典型金刚石磨削工艺。图 18-3(b)表示所使用的一系列超精密精加工工艺。

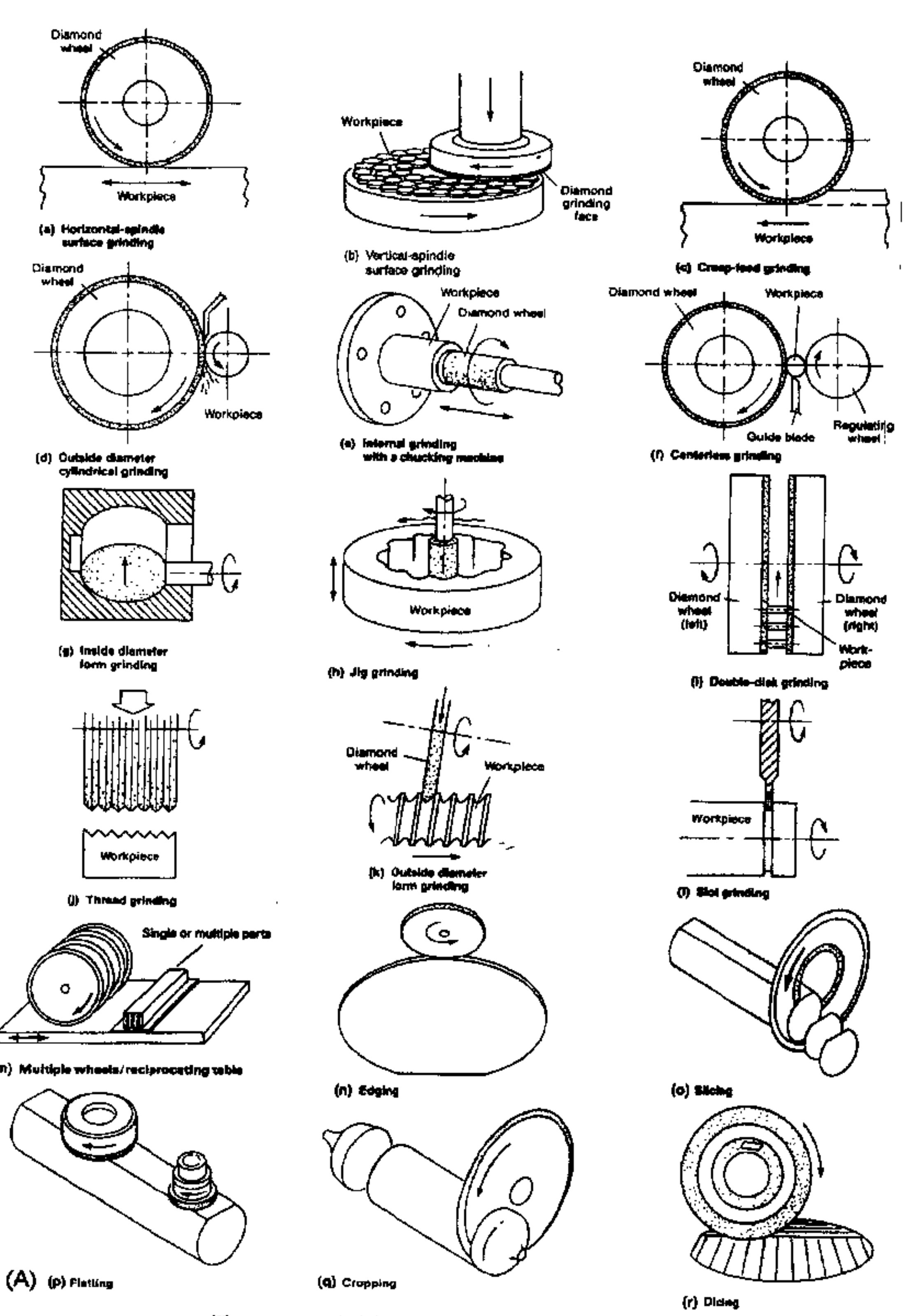


图 18-3 (A)陶瓷精加工精密磨削工艺的典型选择

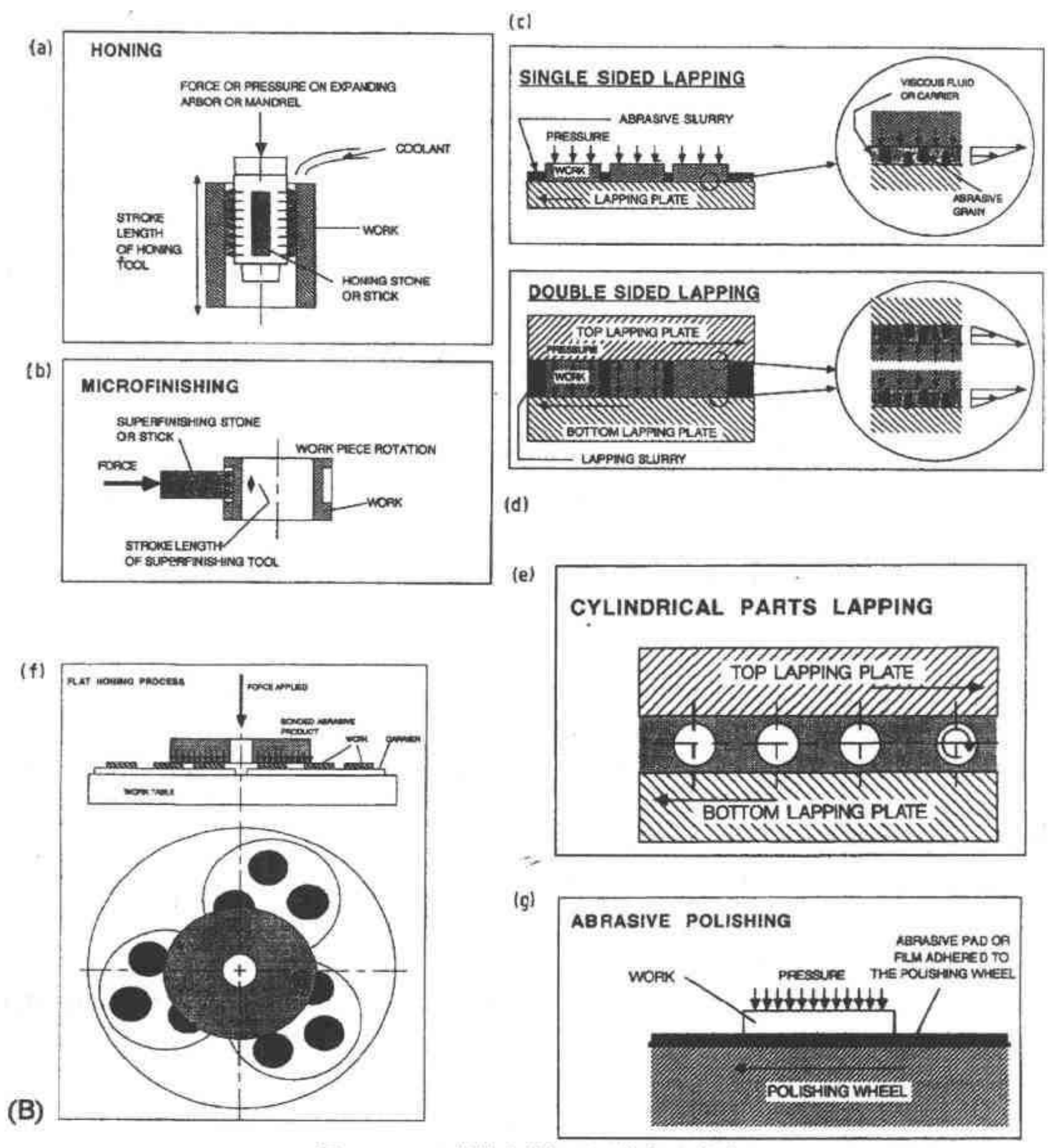


图 18-3　(B)超精密精加工工艺的示意图

(a)珩磨,(b)精密磨削,(c)单面研磨,(d)双面研磨,(e)圆柱零件的研磨,(f)平面珩磨和(g)抛光

18.2.3　陶瓷与金属

陶瓷包括广泛的材料种类,它们的热物理性能依赖于其种类、成分、显微组织和使用的工艺方法。根据所选择的材料,它们的强度变化很大,即使给定一种材料如氮化硅陶瓷,其强度也依赖于所使用的烧结助剂和烧结方法(无压烧结、热压烧结、热等静压 HIP 等)。一般来说,陶瓷材料比金属有更高的刚性(杨氏模量);因此,与金属相比它们可以被加工达到更精密的平面度和平行度。陶瓷一般比金属有更好的化学稳定性,所以在陶瓷材料的磨削中很少观察到金属磨削经常出现的烧伤。陶瓷材料磨削也很少考虑金属磨削中出现的大量的热软点化问题。陶瓷材料的热传导性能变化很大。磨削热传导性能差的陶瓷材料比较困难,而如果它们的耐热冲击性也差,其磨削就更困难。

陶瓷与金属之间最大的区别就是陶瓷材料具有低的断裂韧性。考虑到所有上述性能的作用，如果磨削过程中裂纹的产生和扩展可以减小到最小程度，那么成功地磨削陶瓷就成为可能。有关成功磨削陶瓷的加工方法和原理将在以后章节阐述。在精加工过程中，缺少这种系统地研究可能会造成陶瓷材料的严重损伤。从另一个角度讲，由于陶瓷材料会发生潜在损伤，精加工过程可能会在低的生产效率下完成(长的生产周期和低产量)。另一方面，通过利用合适的磨削原理、方法和系统，当满足必要的经济条件时，与金属零件相比，陶瓷材料经常可以被精加工达到更严格的公差、更好的表面光洁度和更复杂的几何外形。

• p. 224 •

18.3 陶瓷精加工原理

18.3.1 磨削区的相互作用(即磨料和被加工材料相互作用)的区域

图 18-4 为磨削区中相互作用的示意图。当砂轮以给定的砂轮速度、进给速度和切深作用于被加工材料时，磨削区通常要发生四种类型的表面相互作用。在由磨削工艺参数、磨粒几何形状和被加工材料性能决定的应力、应变和应变速率条件下，磨粒与被加工材料相接触。同时由于产生的磨屑滑动，还有三种摩擦相互作用存在，即磨屑与砂轮基体、砂轮基体与被加工材料，以及磨屑(砂轮携带的)与被加工材料。冷却液的影响也应该包括在这种相互作用之中。磨削过程中有两个关键地方不同于切削过程：在单刃或多刃切削过程中，如车床、铣床，没有切屑－粘结剂和粘结剂－被加工材料之间的相互作用；磨粒的切削几何形状在磨削过程中不断地变化。一个高效率的磨削工艺总是试图获得最大的磨粒/工件的相互作用，并使其它三种摩擦相互作用(磨屑/结合剂、磨屑/工件和结合剂/工件)最小。优化控制磨粒/工件相互作用的能力很大程度上取决于我们对陶瓷磨削原理的理解。

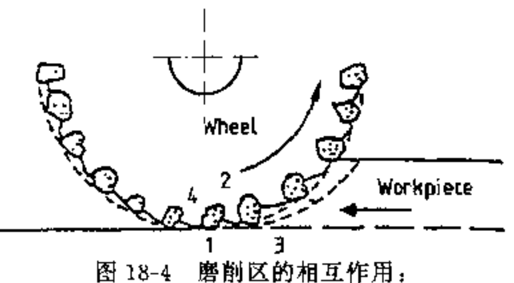


图 18-4 磨削区的相互作用：
(1)磨粒/工件界面；(2)磨屑/结合剂界面；
(3)磨屑/工件界面；(4)结合剂/工件界面

在金属材料中，当维持所希望的生产率时，“切削作用或切屑形成”与“滑动相互作用”之间的平衡主要是为了获得所希望的表面质量。然而，对陶瓷来说，必须首先考虑那些能使残余损伤，如表面或亚表面裂纹达到最小的相互作用；这些残余损伤可以导致缺口、宏观断裂或强度降低。以上因素考虑之后，“磨屑形成”和“摩擦”之间的平衡与金属零件磨削原理非常相似。

18.3.2 磨削方向对陶瓷强度的影响

图 18-5 表示精密磨削后热压氮化硅陶瓷(HPSN)的强度(回弹模量，MOR)。从图中可以看到磨削方向对材料的强度有重要的影响(Ohta 和 Miyahara，1990)。当磨粒尺寸减小时，强度的各向异性逐渐减小。因此，为了获得高的残留强度以及和磨削方向无关的强度，使用细磨粒磨削有利。随后的研究结果表明，磨粒尺寸的有益影响与“磨屑厚度”的尺寸有关(Subramanian 和 Ramanath，1992；Mayer 和 Fang，1994)。这将在下一节进一步讨论。

• p. 225 •

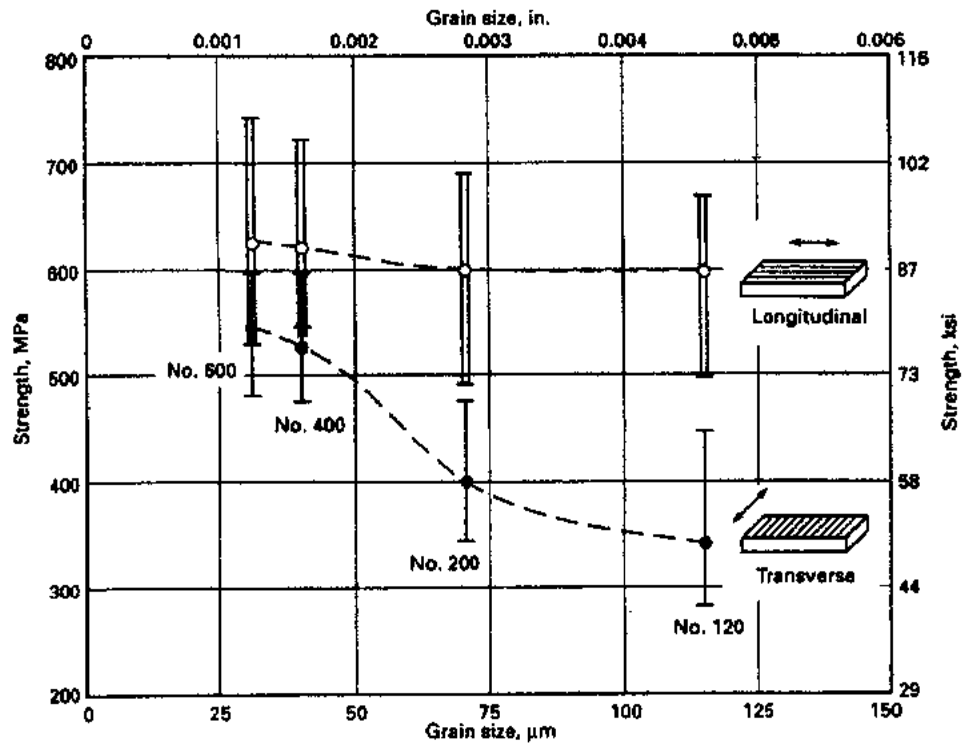


图 18-5　磨削方向和磨料尺寸对加工后陶瓷残留性能的影响(Ohta 等,1987)

18.3.3　表面光洁度和残留强度

图 18-6 表明使用细磨料引起强度提高也与表面光洁度的改善有关(Ohta 等,1987;

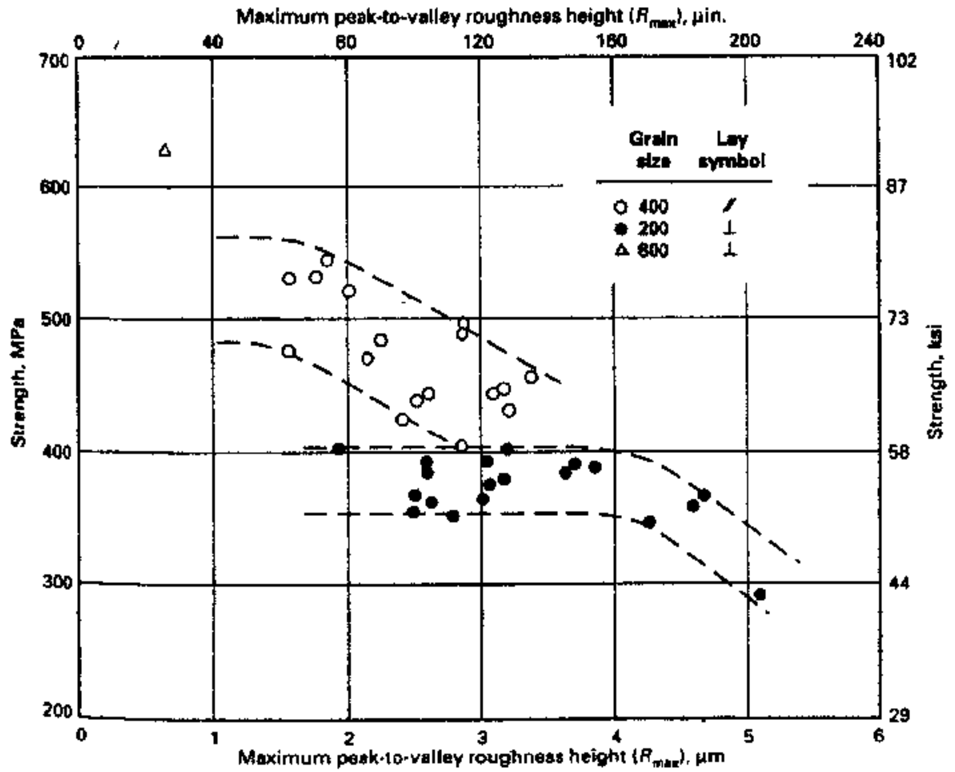
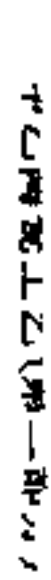


图 18-6　陶瓷材料磨削后表面光洁度与强度的关系(Ohta 等,1987)



Ohta 和 Miyahara,1990)。然而,仅仅改善表面光洁度不足以提高强度。如果使用粗磨料,即使零件具有好的表面光洁度也不会引起强度的提高。这就是说,简单地通过对加工表面进一步的摩擦抛光得到更好的表面光洁度并不能去除已经在陶瓷表面造成的损伤。另一方面,使用较细磨料时,一开始并没有对陶瓷造成损坏,所以能保证高强度。这里所指的损伤主要是由于脆性破坏造成的裂纹生成和扩展。其它参考文献(Andrson 和 Bratton,1979)也介绍了表面光洁度和陶瓷残留强度之间的关系。

• p. 226 •

18.3.4 磨料粒度对残留强度的影响

图 18-5 和 18-6 表明磨料越细,磨削后陶瓷的强度越高,表面光洁度越好。表 18-1 表明表面光洁度的变化是磨料和其它磨削参数的函数。试验已证明,当使用粗磨料时,氧化铝陶瓷的表面光洁度一般不随切深或工作台运动速度变化。然而,当使用细磨料时,光洁度逐渐改善。图 18-7 表明磨削 SIALON 材料所需要的比能量(去除单位体积材料所需的能量)是磨料粒度的函数。可以发现当磨料粒度减少时,比能量显著地增加。

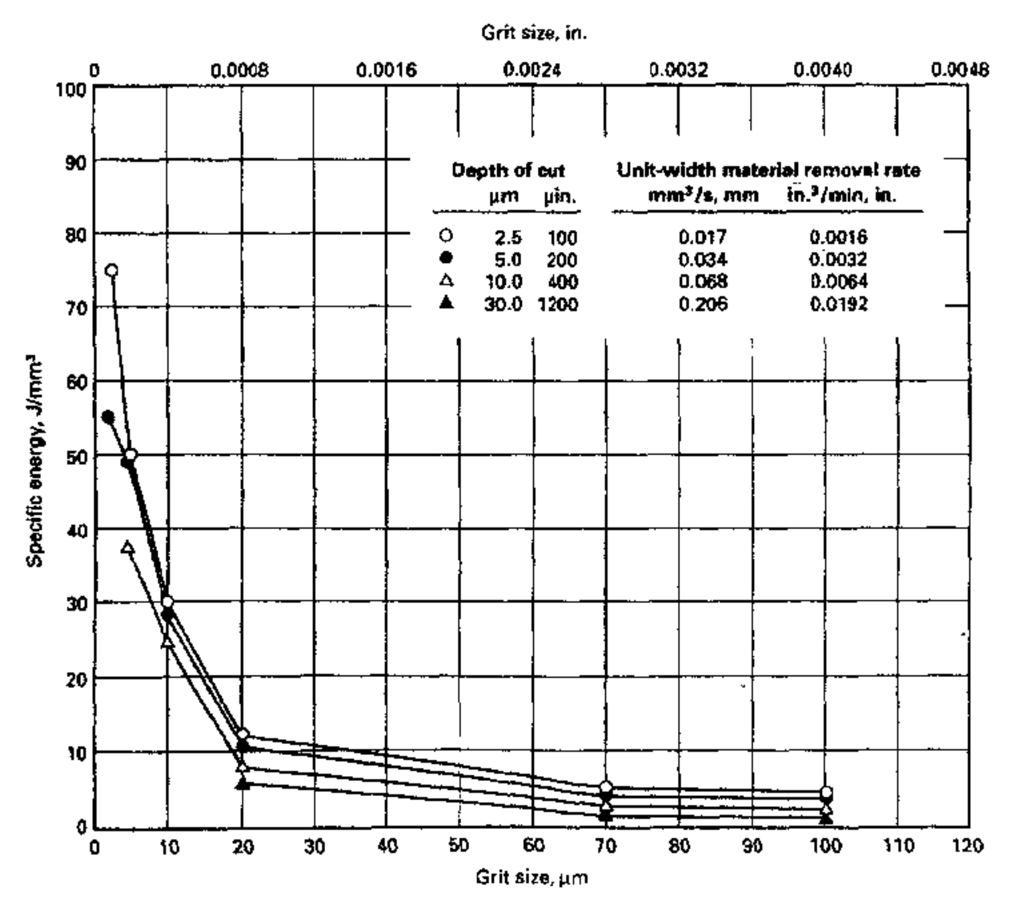


图 18-7 作为切深和单位宽度材料去除率的函数,比能量与磨削 SIALON 陶瓷的磨料粒度的关系(computed values adapted from Ichida,1986)

表 18-1 作为磨削参数函数的表面光洁度(平均粗糙度 R_a)

冷却液	砂轮	工作台速度	选定进给量下的表面光洁度 R_a				
			0.0025mm	0.0050mm	0.013mm	0.025mm	0.05mm
		(mm/min)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
100%油	D150-N100	355	—	1.3	1.08	1.00	—
		710	—	0.95	1.03	1.08	0.95
		1270	—	1.3	1.03	1.03	1.00
水中含2.5%的油	SD320-R100B95	1145	—	0.86	—	—	—
	SD320-R100B95(无光花磨削后)	1145	—	0.81	—	—	—
	SD20/30μ-R100B69	1145	—	0.45	—	—	—
	SD20/30μ-R100B69(无火花磨削后)	1145	—	0.4	—	—	—
	SD4/8μ-R100B69	1145	0.24	—	—	—	—
	SD20/30μ-R100B69(无火花磨削后)	1145	0.18	—	—	—	—

• p. 227 •

18.3.5 陶瓷磨削中的材料去除机理

考虑到陶瓷具有低的断裂韧性,已经提出了各种描述磨削过程中微裂纹产生和扩展的模型。这些模型一般称为"压痕断裂模型"。根据陶瓷在非常局部条件下会产生塑性变形的现象,也提出了第二类模型。该模型称为"延展性状态磨削",并假设只有塑性变形存在。一般要在非常低的材料去除率条件下,该条件才能实现。下面我们将介绍这两个模型,并且我们将利用其它能表明两个模型同时起作用的证据。这将形成一个统一的陶瓷磨削"磨屑形成模型"。

• p. 228 •

18.3.5.1 压痕断裂机理

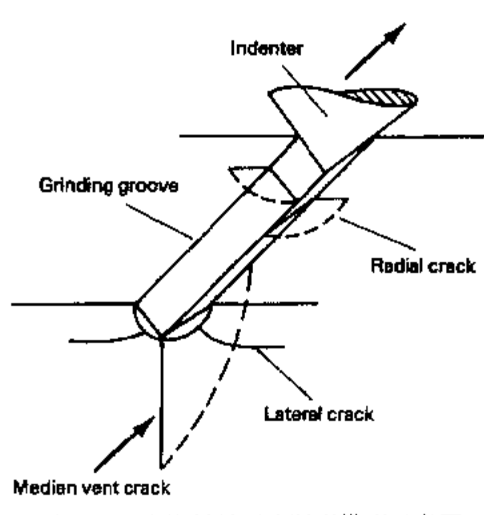


图 18-8 陶瓷材料压痕断裂模型示意图

在该模型中,假设磨料相当于一个压头,它在法向载荷(Fn)的作用下引发一个大的中位裂纹。图 18-8 描述了侧向或分叉裂纹,当它们扩展到材料表面时将从加工表面去除一片材料。在这样一个脆性断裂过程中,可以认为获得的表面光洁度与磨削过程的参数无关(Lawn 等,1980;Conway,Jr. 和 Kirchner,1980;Rich 和 Mecholsky,1976;Inasaki,1987;Spur 等,1985)。

该模型适用于解释细磨料对增加陶瓷材料强度的有利作用。图 18-9 表明单个磨粒的法向力是磨料尺寸的函数。可以看出单个磨粒的法向力随着磨粒尺寸减小显著地减小。可以认为它所造成的中位裂纹尺寸减小,使得陶瓷材料

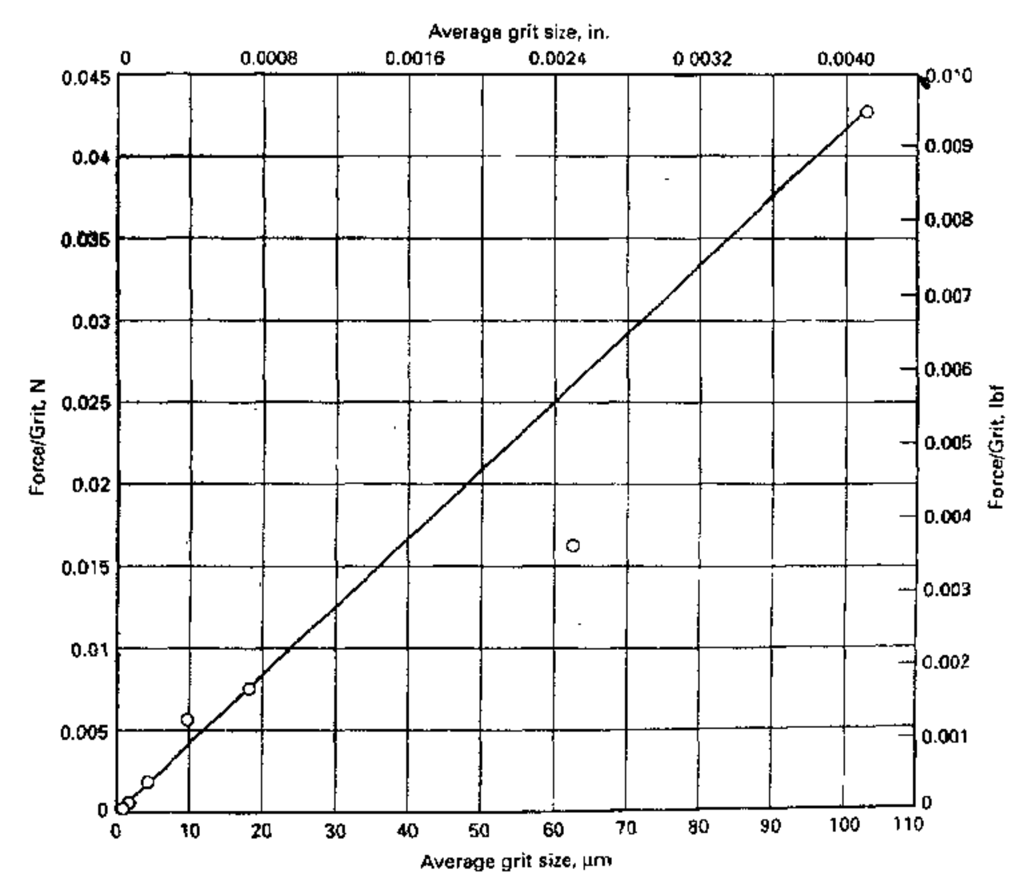


图 18-9　在磨削 SIALON 陶瓷材料时，force/grit 与平均磨粒尺寸的关系；
砂轮：树脂结合砂轮，150%浓度

具有更高的强度。该模型似乎简化了一个非常复杂的问题。

然而，该模型有几个局限性(Conway 和 Kirchner，1988；Malkin 和 Ritter，1988)。例如，尽管单个磨粒的受力随磨粒尺寸减小而减小，但考虑到该力相对于单个磨粒去除材料的体积规一化时(比力)，即表现出不成比例的增加。这和单纯由脆性断裂控制的机理不一致。同样，如早在图 18-7 中表示的那样，随着所使用的磨料尺寸的减小，或者说每个磨粒去除的磨屑体积的减小，去除单位体积材料所需的磨削能(比能量)也表现出显著的增加。这种随所用磨粒尺寸、切深和材料去除率的减小，比力和比能量的增加是显著的，而且远超出了纯脆性断裂过程的要求(就是说，该力高于造成横向裂纹的力)。

18.3.5.2　延展性状态磨削模型

为了解释与小切深相关的高磨削比力和比能量(Miyashita，1985)，这种材料去除机理被命名为“延展性状态磨削”。在该模型中，假如能精密控制磨粒的切削深度，那么就可以认为，在一定的“临界切深”条件下，材料去除的机理完全是由于延展性变形。这是一个很好的方法，因为它认识到了在陶瓷材料磨削中延展性变形的可能性(Bifano，1991)。

· p. 229 ·

该方法的局限性是在磨削过程中主要依靠切深作为延展性变形的控制因素。而且，像磨削这样的多刃切削过程中，塑性变形和脆性断裂之间孤立地变化是不可能的。即使精密

地控制切深，磨削过程中，粗磨粒也会因为其钝化切削作用以及过分的摩擦在塑性变形的表面上留下微裂纹的痕迹。

18.3.5.3 陶瓷精密磨削的磨屑形成模型

像对待其它被加工或磨削的材料一样对待硬的陶瓷材料是可行的。在这种工艺过程条件下，切削或磨削区的剪切变形产生了磨屑(图 18-10)。连续的去除磨屑导致加工表面的形成。切削工具的几何形状、切深、切削速度、被加工材料的性能等决定了产生的磨屑的带有不同程度塑性变形(连续的或不连续的)。这是传统的切削模型(Ernst 和 Merchant，1941)，并已成功地应用于金属的磨削加工(Lindsay，1989；Hahn 和 King，1986；Subramanian 和 Lindsay，1989；Malkin，1984)。

• p. 230 •

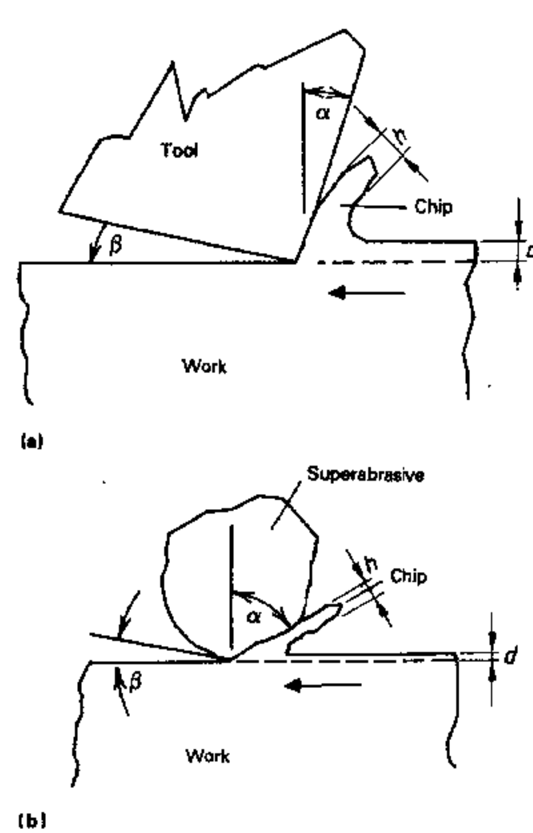


图 18-10 切削或磨屑形成模型的示意图
(a)单点切削工具；(b)磨料颗粒；β，后角；α，前角

该模型认为高强度和高断裂韧性的材料，如 ZrO_2 和热压氮化硅，在磨削过程中可能表现出较大的塑性变形。另一方面，低强度和低断裂韧性的材料(如铁氧体)可能产生大量的非连续脆性断裂磨屑。也可以讲，单个磨粒去除大量材料(如大切深和粗磨料)的磨削条件，很可能因增加了在去除体积中存在大量缺陷或脆性破损点的发生概率面导致脆性破坏。相反，低裂纹密度的致密陶瓷可能会抵抗脆性破坏，特别是当磨屑尺寸减小时。在没有脆性破坏的情况下，这种硬陶瓷材料可能产生大的变形阻力，当磨粒尺寸或切深减小时，可能引起较高的比磨削力和比能量。

除了工件的材料性能外，在切削或磨屑形成模型中，塑性变形的程度也将决定于切削工具的几何形状、磨料尺寸、和单磨粒的切深或磨屑厚度。有许多参考文献讨论了在脆性材料小截面上由于小的压头载荷造成的并决定于玉头几何形状的潜在的局部变形。已经有人提出在小范围内材料脆性破坏是不可能的，因为在塑性裂纹出现之前它们不可能贮藏足够的弹性能通过粒子推动裂纹(Feng 和 Field，1989)。已经发现每个磨粒存在一个临界切深和临界载荷，在此以下塑性变形优先于弹性加载和脆性破坏(Nakajiam 等，1989)。

由于压痕造成的局部变形的模型示于图 18-11。在低载荷和小压头半径条件下，脆性材料将在压痕荷载下产生塑性变形。在大压头半径条件下，会引发所谓的锥形裂纹。通过精密修正砂轮、使用极小的磨削深度尽管可以促进形成延展性状态磨削环境(见本章“延展性状态磨削模型”一节)，但塑性变形和由于压头(磨粒)大的外观半径造成的表面裂纹共存是可能的；然而，如果在磨削过程中，采用小的压头半径和小的单个磨粒受力，高密

度、高强度陶瓷材料也可以获得没有诱发表面裂纹的塑性变形表面。

• p. 231 •

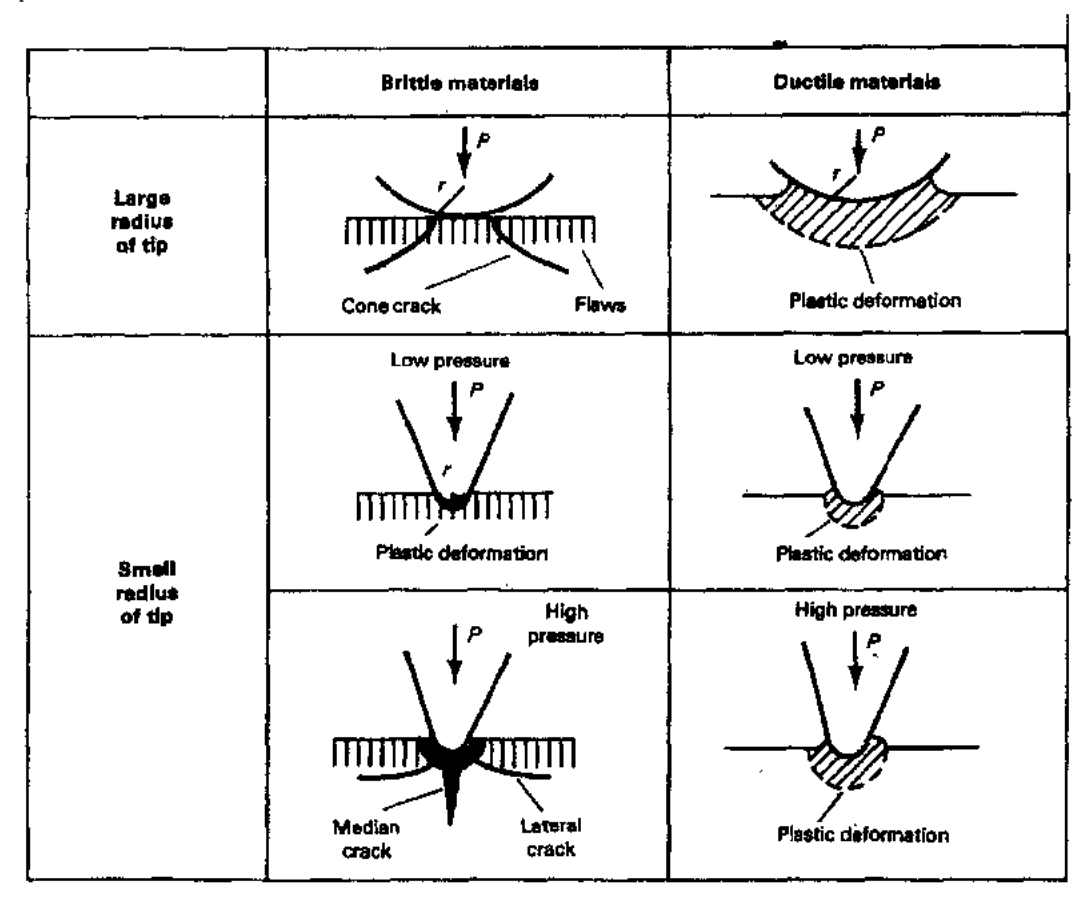


图 18-11　不同压头半径 R 和压力 P 条件下，脆性和延展性材料中由压头产生的局部变形和破坏（Nakajima 等，1989）

文献(Subramanian 和 Ramanath，1992)报道了陶瓷磨削中除了脆性断裂磨屑外还产生了类似于延展性变形的磨屑形态，结果示于图 18-12。在陶瓷材料的最终加工表面上也有塑性变形的证据，加工表面随着被加工材料断裂韧性的提高以及所使用的磨料尺寸的减小得到改善(图 18-3)。

单位体积(V_p)中塑性变形所需的能量可以表示为

$$E_p = \sigma_y V_p \tag{18-1}$$

式中，σ_y 是屈服应力。

材料抵抗断裂的性能指标是 Grifith 裂纹扩展参数 G。断裂能是裂纹扩展产生的新表面面积(A_f)的函数。所以

• p. 234 •

$$E_f = GA_f \tag{18-2}$$

在 Bifano(1991)的分析中，已经把 V_p 和 A_f 都近似为切深 d 的函数。然而，如图 18-10 所示，磨削过程中，d 表示整个切深，h 表示磨屑的厚度或每个磨粒的切深。另外，如图 18 11所示，塑性变形的体积受到压头半径(大约等于磨粒直径 d_g 的一半)和每个磨粒上所受的力 F_g 的影响。

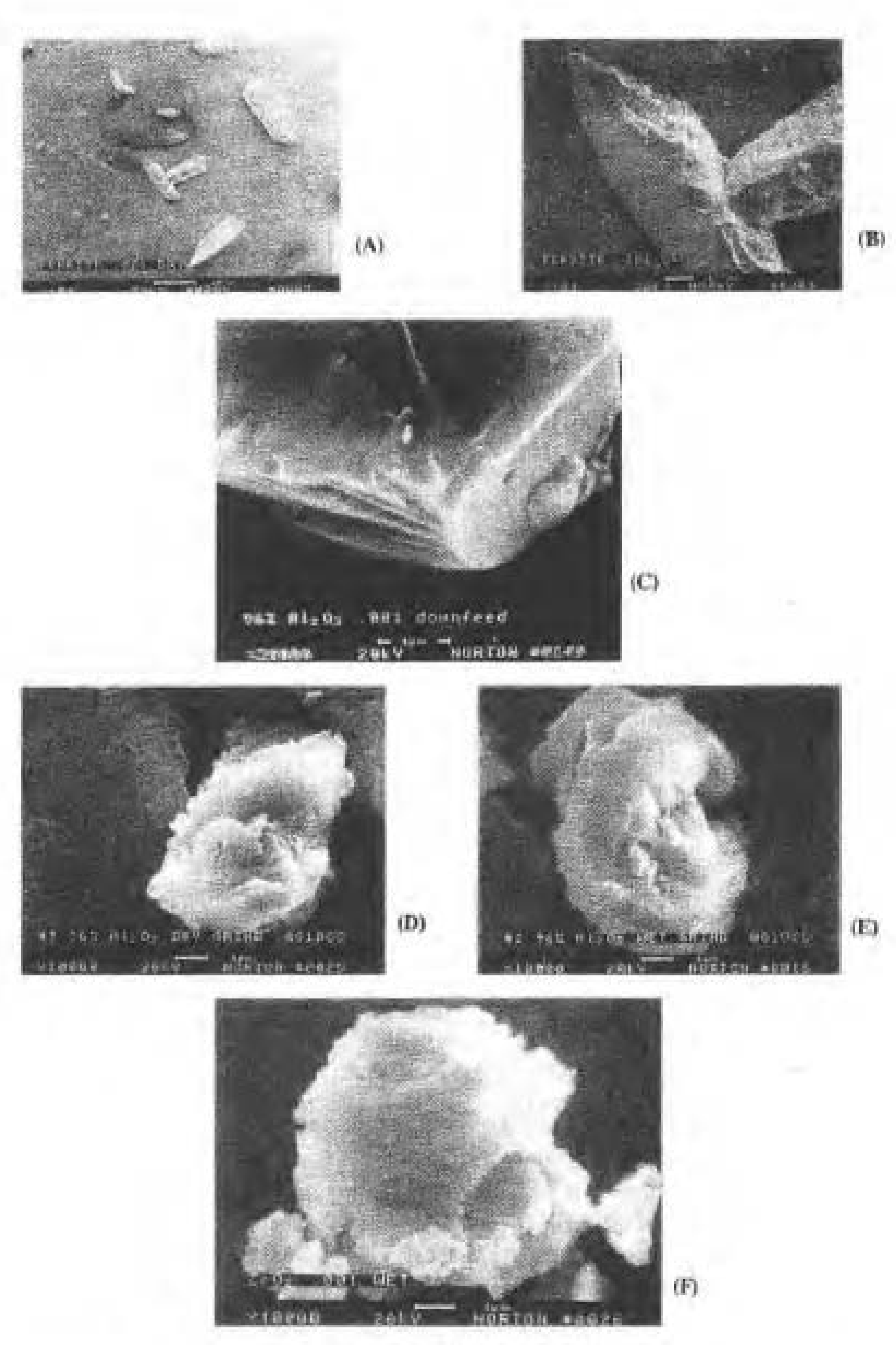


图 18-12　磨削中产生的磨屑形貌

(A)和(B)：铁氧体；(C)、(D)和(E)：氧化铝陶瓷；(F)：氧化铬陶瓷。所有磨屑均是使用平均粒度 91μm 的金刚石砂轮在平面磨削条件下获得的

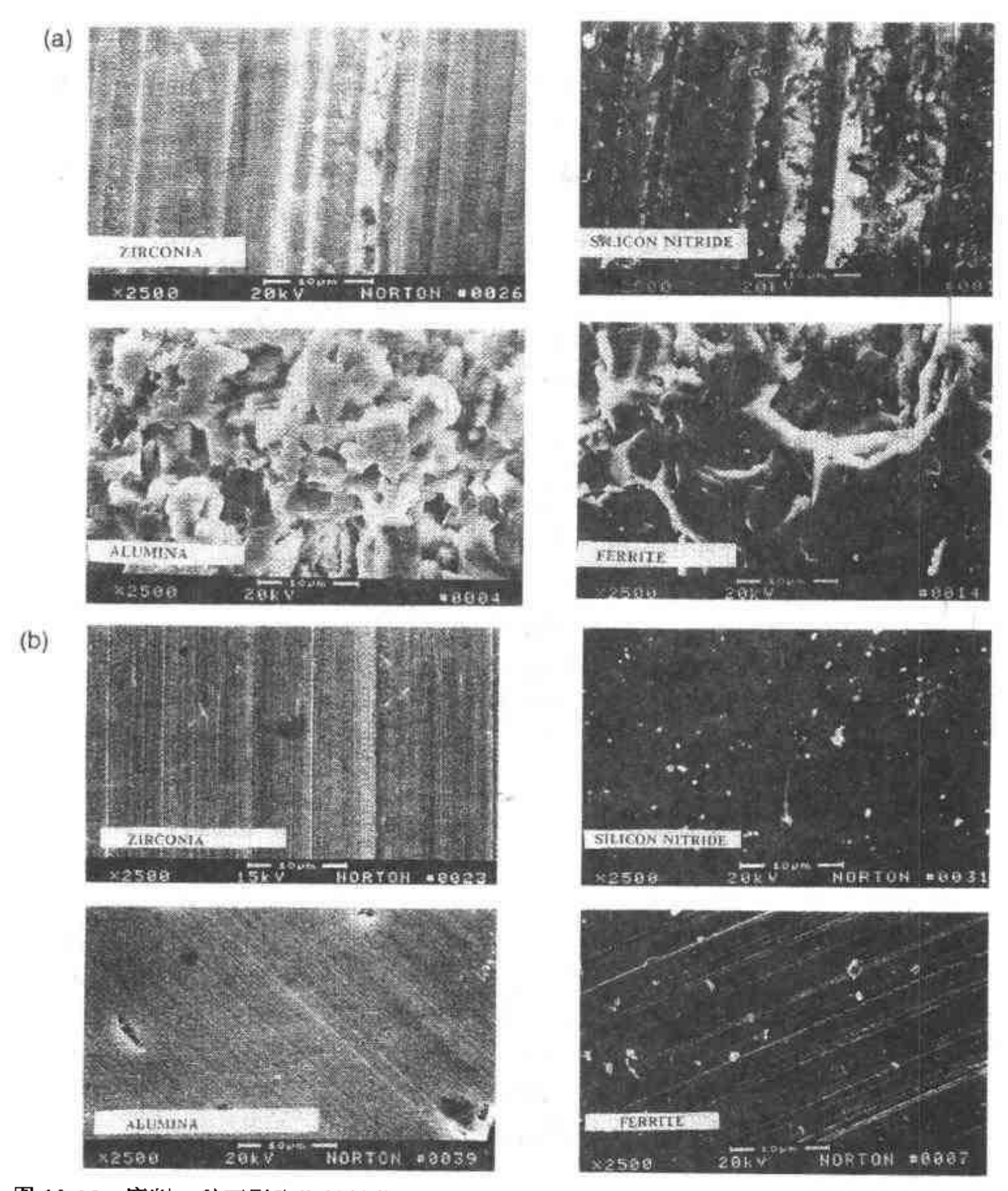


图 18-13　磨削 4 种不同陶瓷材料获得的表面：氧化锆、氮化硅、氧化铝和铁氧体，断裂韧性依次减小。(A)使用粗磨料(91μm 加工的表面)；(B)使用细磨料(6μm)加工的表面

磨削过程中磨屑的厚度 h 可以表示为

$$h = \left(\frac{V_w}{V_s}\right)^{1/2}\left(\frac{d}{D_e}\right)^{1/4}\left(\frac{1}{kc(d_g)}\right)^{1/2} \tag{18-3}$$

式中，V_w 工作台运动速度，V_s 砂轮速度，d 切深，D_e 等价直径，K 常数通常是磨料类型和其几何外形的函数，C 磨削区中单位面积的磨粒数。$C=f(d_g)$，d_g 磨料颗粒的颗粒尺寸。它也是砂轮中含有的磨料体积的函数。因此

$$V_p = f(h^3, d_g, F_g) \tag{18-4}$$

$$A_t = f(h^2, d_g, F_g) \tag{18-5}$$

材料去除能量比为

$$\frac{\text{塑性裂纹能}}{\text{断裂能}} \approx \frac{f(h^3, d_g, F_g)}{f(h^2, d_g, F_g)} \approx f(h, d_g, F_g) \tag{18-6}$$

所以根据磨屑的厚度、单个磨粒的受力和与此相关的磨粒的半径，每一次磨料/工件相互作用可能有利于塑性变形也可能有利于脆性断裂；因此，陶瓷材料的磨削可以认为是受两个概率事件影响（塑性变形和脆性断裂）。最终结果可能是这两种概率事件和它们相对发生频率的累计结果。图 18-14(a)，(b)就是该模型的示意图。

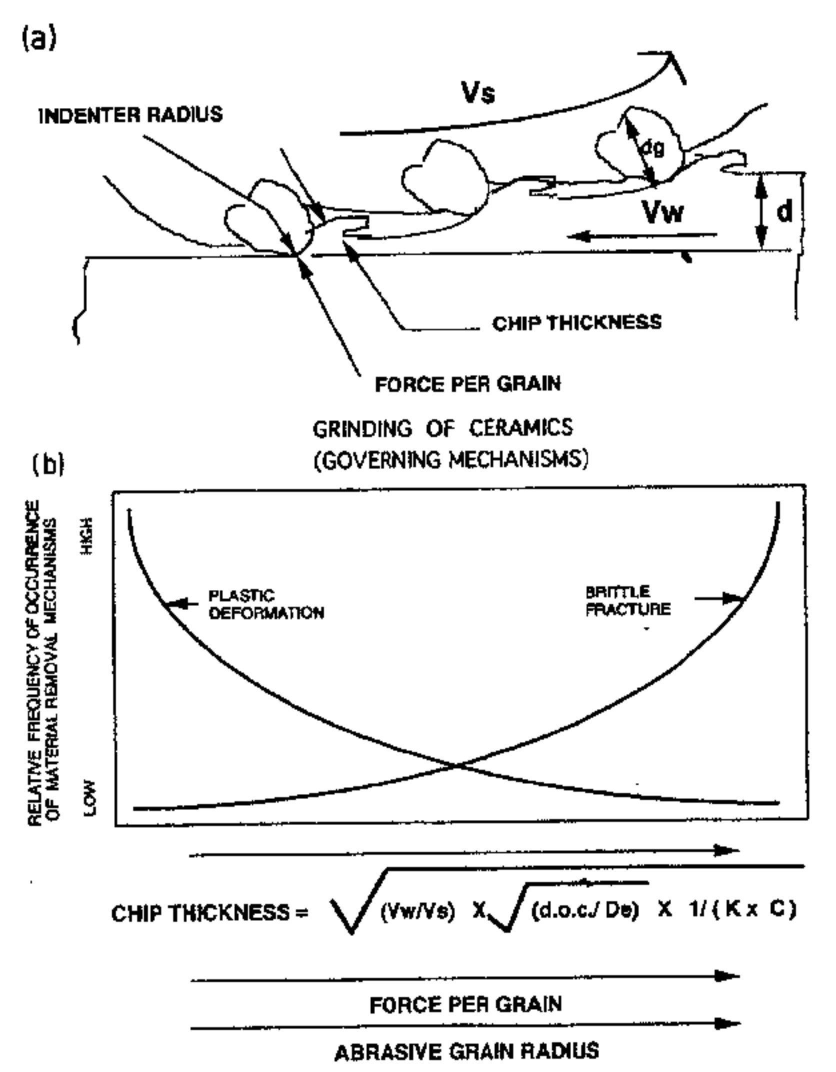


图 18-14 (a)把磨粒看作压头的磨屑形成模型示意图；(b)陶瓷磨削中的控制机理和关键控制变量(磨屑形成模型与把磨粒看作压头联合分析)

显然当我们讨论 3 个参数（单个磨粒的受力、磨粒半径和磨屑厚度）的平均值时，它们应该被保持在一个很小的范围。否则，磨削工艺的生产率将受到各种极端条件的影响。

18.3.6 陶瓷磨削的系统研究

根据迄今为止详细的观察，有一点很清楚，即磨削加工工艺将受到所使用的磨料、所用的机床、被加工材料或操作变量的影响。这 4 个输入量相互作用使磨削加工的产量达到最高。它们之间的相互关系表示在图 18-15(a)(Subramanian，1987b)。然而，每一个输入组

元都包含多个变量，如图 18-16 所示。当以这种方式理解时，磨削加工过程似乎是复杂的并且只能作为一个黑匣子处理。然而，实际情况并非如此。

• p. 235 •

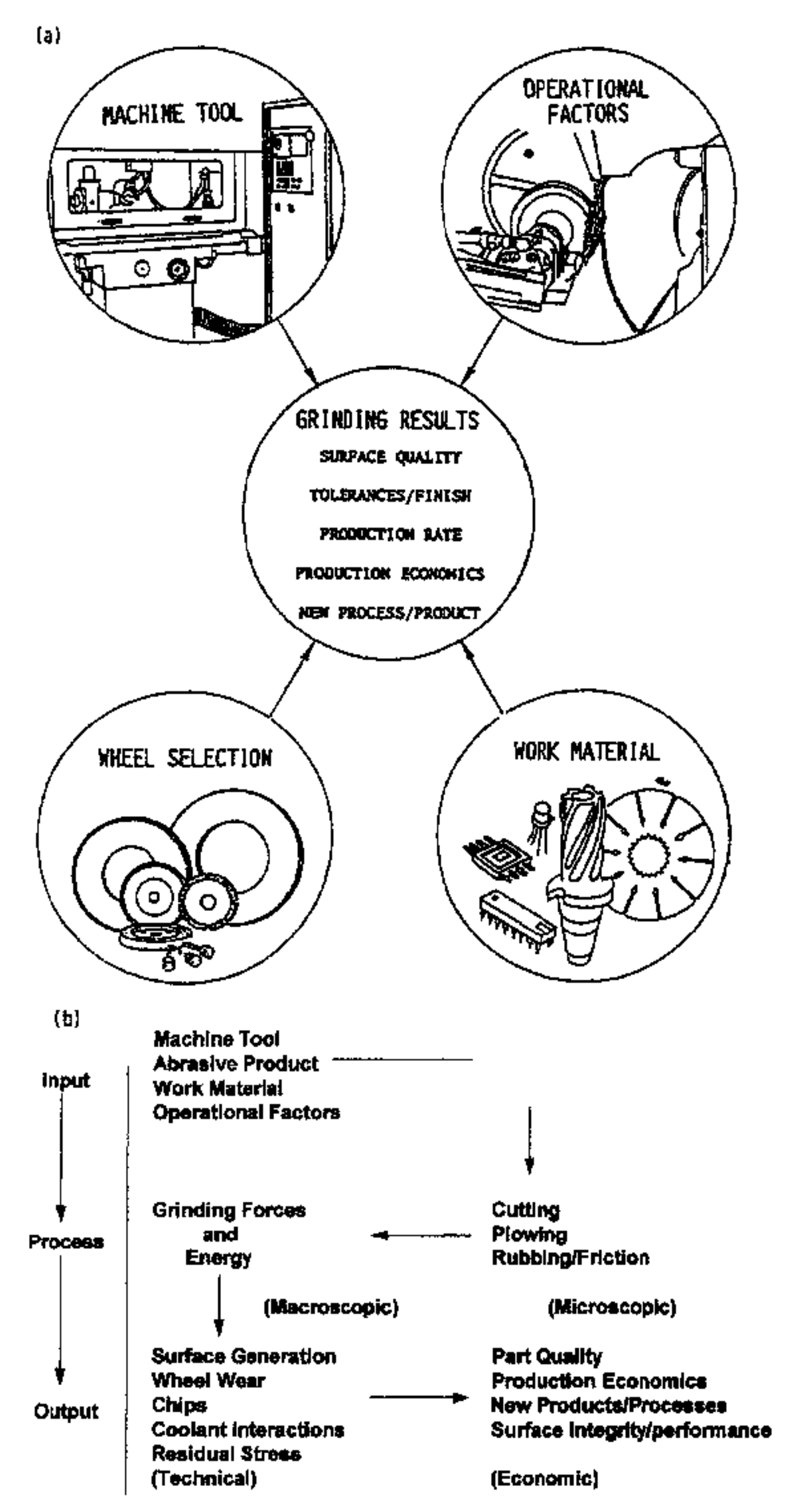


图 18-15 (A)生产磨削系统的示意图。(B)磨削精加工过程的系统方法

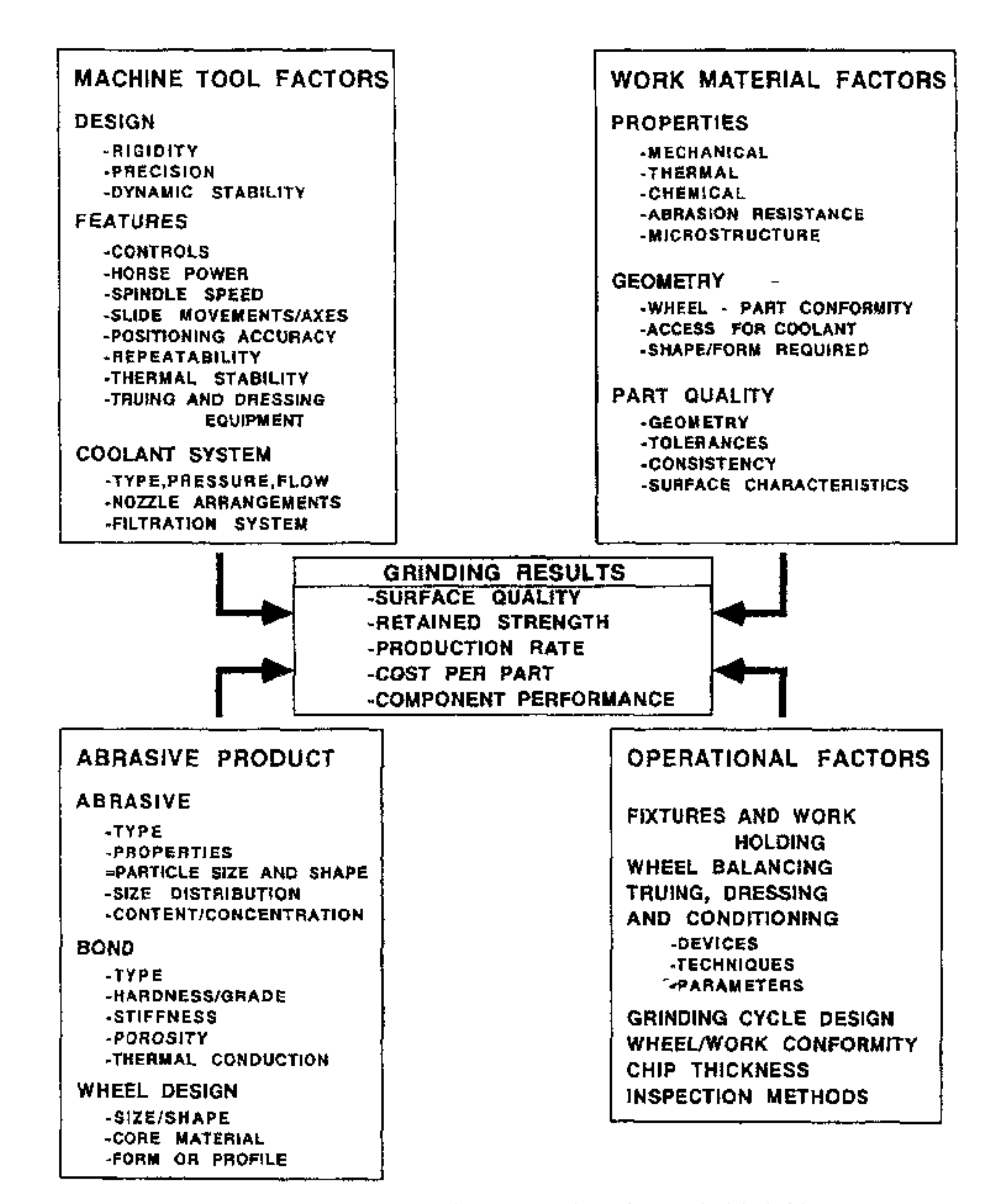


图 18-16 选出的影响磨削加工系统的变量(仅是一个选择的例子)

不考虑 4 个输入组元中的变量选择,对于每一个研磨加工过程来说,可以观察到前已描述的(图 18-4)磨料和被加工材料之间的 4 个相互作用。其中,磨料/工件的相互作用最重要,在很多情况下它类似于切削工具的加工过程。所以,磨料和被加工材料之间的相互作用可以分为切削(材料去除过程)、犁沟(材料位移过程)和滑动(表面改性过程)。因为每一个研磨加工过程都是尽力保持切削(表面产生)和犁沟/滑移(控制产生表面的特性)之间的平衡。所以每一个磨削加工过程也可以看作一个输入/输出过程,它具有明显的切削和犁沟、滑移摩擦特征的微观相互作用。这种相互作用可以用宏观过程变量如力、功率、温度等来测量和监视。这些测量和监视的结果转过来又产生一定的技术输出;当以制造经济学的规律为基础考虑时,它们又产生经济的和系统的输出。该输入/输出表(称作系统方

法)表示于图 18-15(b)(Subramanian 等,1994)中。

上述磨削加工过程的系统描述极大地简化了我们理解和应用加工和摩擦学原理来管理和改进磨削加工工艺。现在我们可以把陶瓷精加工中的早期观察与材料去除机理综合考虑进入系统研究。这就产生了图 18-17 所示的陶瓷精加工的控制机理和关键控制变量的示意图(Subranmamian 等,1994)。该图仅在磨料/工件相互作用的基础上表示了关键的微观相互作用(脆性与延展性材料去除过程)和控制它们的关键技术输入。在总的系统考

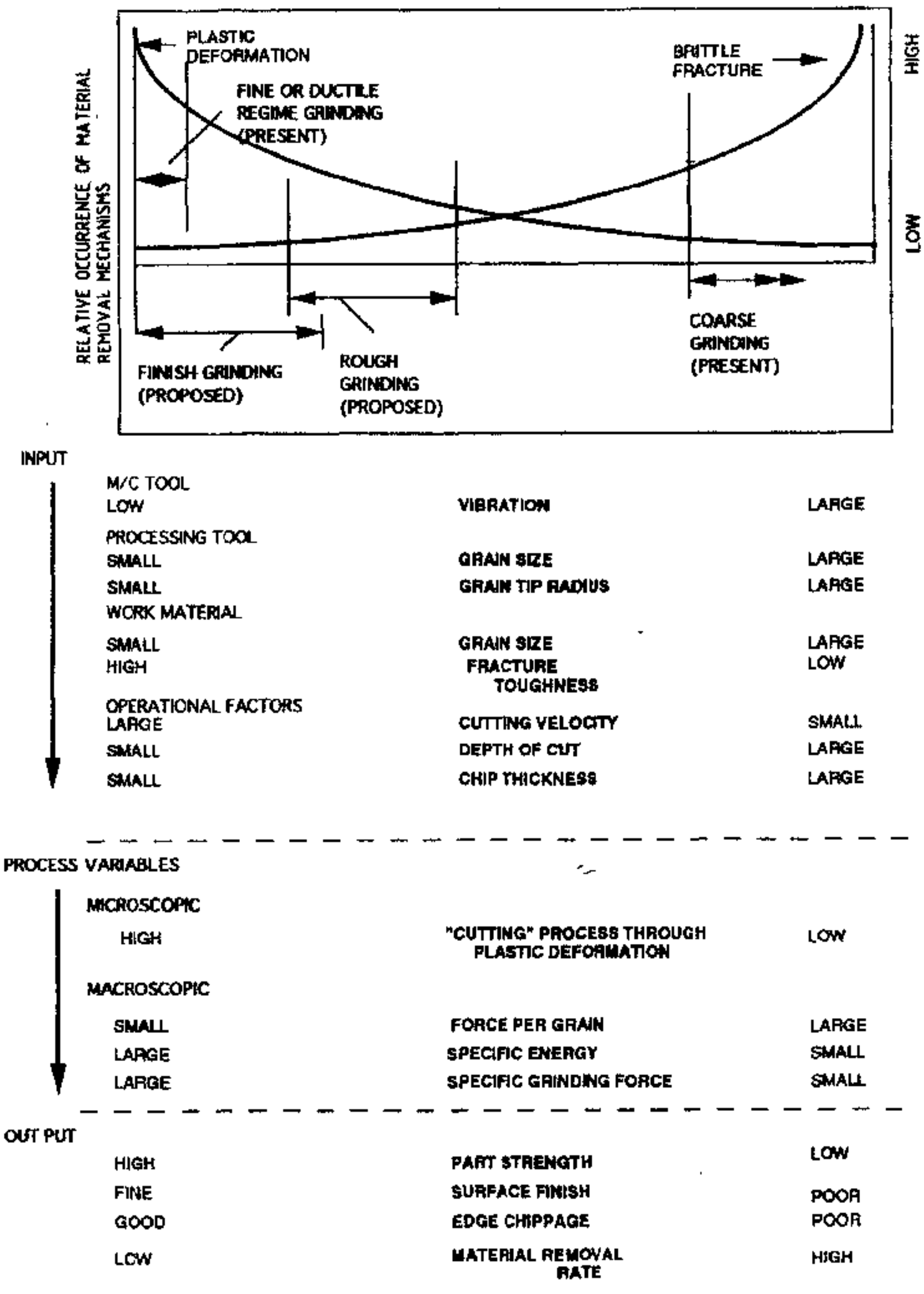


图 18-17 在陶瓷磨削系统中磨料/工件相互作用的示意图和它们的控制机理

虑磨削精加工过程时,我们一定要达到理想的磨料/工件的相互作用,即具有最小摩擦相互作用,如结合剂/工件、切屑/结合剂、切屑/工件之间的摩擦相互作用。另外,从发生在整个时间过程和整个磨削区的一系列概率事件所产生的一系列结果来看,图 18-17X 轴上的任何一点都代表磨料/工件相互作用的一个平均值。然而,实际上该范围被控制到最小,例如,它受到磨料尺寸、形状和分布均匀性的影响。如后一节进一步讨论的那样,系统的技术输出必须变成在经济学上的可视量。这将需要在每一个输入组中作另外的考虑。当考虑到所有的情况时,陶瓷磨削生产的系统描述可以表示在图 18-18(Subramanian 等,1994)中。下一节我们将进一步讨论该系统的详细情况。

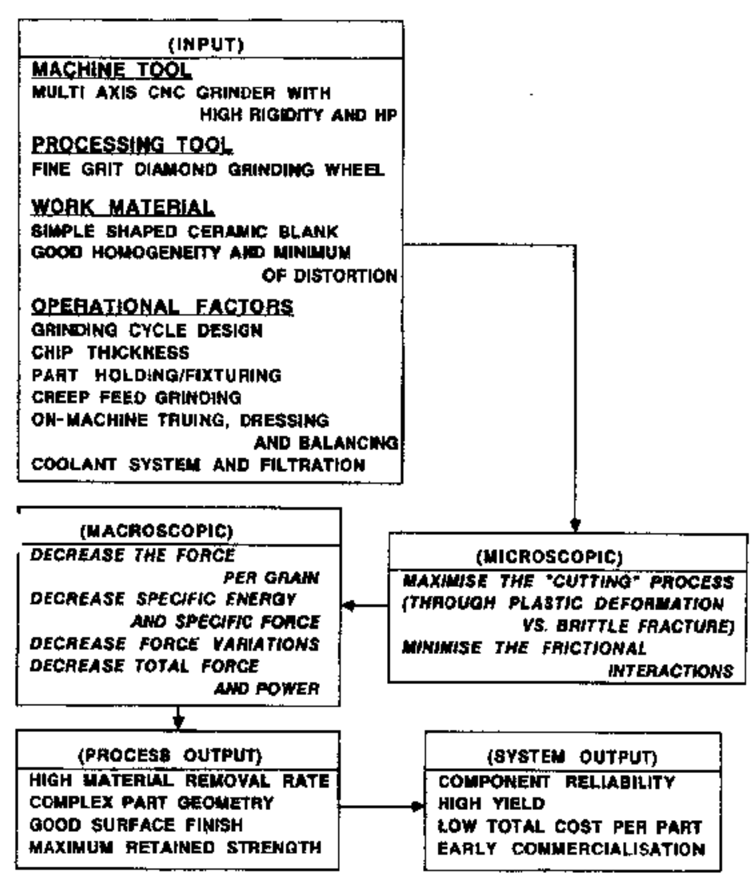


图 18-18 陶瓷磨削生产的系统描述

18.4 陶瓷精加工的实际展望

18.4.1 机床参数

• p. 240 •

下列机床参数和操作因素主要地决定了精密磨削陶瓷零件的生产质量(Subramanian 和 Ramanath,1989):

——刚性;

——振动水平;

——冷却液系统;

——缓速进给磨削；
——精密运动和定位；
——在线动态平衡；
—砂轮修整和修正系统；
——多轴 CNC 能力；
——上料系统。

18.4.1.1 刚性

一般来说，磨削致密陶瓷的磨削力高于磨削硬质合金的磨削力。这表明要使砂轮磨削达到所需要的平直度、平面度或类似的表面要求，需要一个更能有效地阻止砂轮偏位的主轴结构。整个轴/砂轮/工件夹具/工作台结构中都需要高刚性。另外，在工作速度下也要求这种刚性性能(这是动态刚性而不是稳态刚性)。

18.4.1.2 振动水平

在某些情况下，振动水平是刚性的一种度量。另外，在轴本身和机床安装为一体时，它是阻尼特性的一种度量。对于具有薄截面或精密形状的陶瓷的磨削，特别是对于低强度陶瓷如铁氧体和/或低断裂韧性材料，为了获得最小的磨削损伤，低的振动水平是关键。

18.4.1.3 冷却系统

在陶瓷磨削中，冷却液的方向、压力和流量非常重要。与一般观点相反，在某些情况下，作为陶瓷磨削通常使用的冷却液，油可能比带有防锈剂的水更优越。其选择很大程度上取决于工件的材料性能以及磨削工艺条件。用于传统材料生产性磨削的现代技术，其冷却系统对陶瓷的生产性磨削将同样有价值。磨削致密高强度陶瓷中所产生的磨屑的尺寸是 1－10μm 量级。它明显小于金属磨削产生的典型磨屑尺寸(100－1000μm)。另外，陶瓷磨屑的低密度和非磁性也会造成特殊的过滤问题。一般，先进陶瓷磨削要求使用更高质量及更细的过滤器。有时则要考虑使用新的过滤方法，如离心机。

由于陶瓷磨屑尺寸细小而且重量轻，可以飘浮并且比金属磨屑更容易带进机床工具的导轨。这种卷吸可能加速那些密封不好的机床零件的磨损。

18.4.1.4 缓速进给磨削

如前所述，为了获得最大的残留强度，陶瓷磨削工艺倾向于使用更低的单个磨粒受力。例如，热压氮化硅陶瓷缓速进给磨削和平面磨削的对比表明，当缓速进给工艺要求高的总力和功率时，磨削区的接触应力和功率的强度非常的低(Pukaite 和 Subramanian，1987)。缓速进给磨削工艺通常使用大的切深和非常低的工作台速度。在陶瓷的高效率磨削中，具有缓速进给磨削加工功能的机床在很多情况下将会获得优先应用(如果加工公差足够大)。

• p.241 •

18.4.1.5 精密运动和定位

由于陶瓷材料的高硬度和热稳定性，与金属零件相比，陶瓷零件可用于公差要求更严

格的领域。这种零件的表面光洁度要求与金属零件相比也将更高。如此高的尺寸公差和表面光洁度将要求机床在精密运动上具有高度重复性、稳定性和定位精度(Yoshioka 等,1985;Bifano 等,1985)。通过适当地选择和应用金刚石砂轮,可增强机床的这种特性。

18.4.1.6　在线动态平衡

砂轮是机床系统中接触被加工材料的最终动态原件。所以,砂轮在低振动水平下运行很关键。在很多情况下,它将要求一个在线平衡系统,该系统能在砂轮以运行速度旋转时,修正任何程度的不平衡(Layne 和 Heck,1989;Yoshioka 等,1971)。

这种在线机床平衡应该作为砂轮使用之前修正过程的一部分。另外,这种在线机床平衡在砂轮使用过程中也需要定期地采用。电子陶瓷精加工使用的商品化磨削设备中很多具有这种系统。

18.4.1.7　修正和修整系统

修正是产生一个具有精确形状或具有所要求的平直度的同轴砂轮面工作面(图18-19),修整是为了高效磨削加工而暴露结合剂基体上的金刚石磨粒的工艺过程(图18-20)。

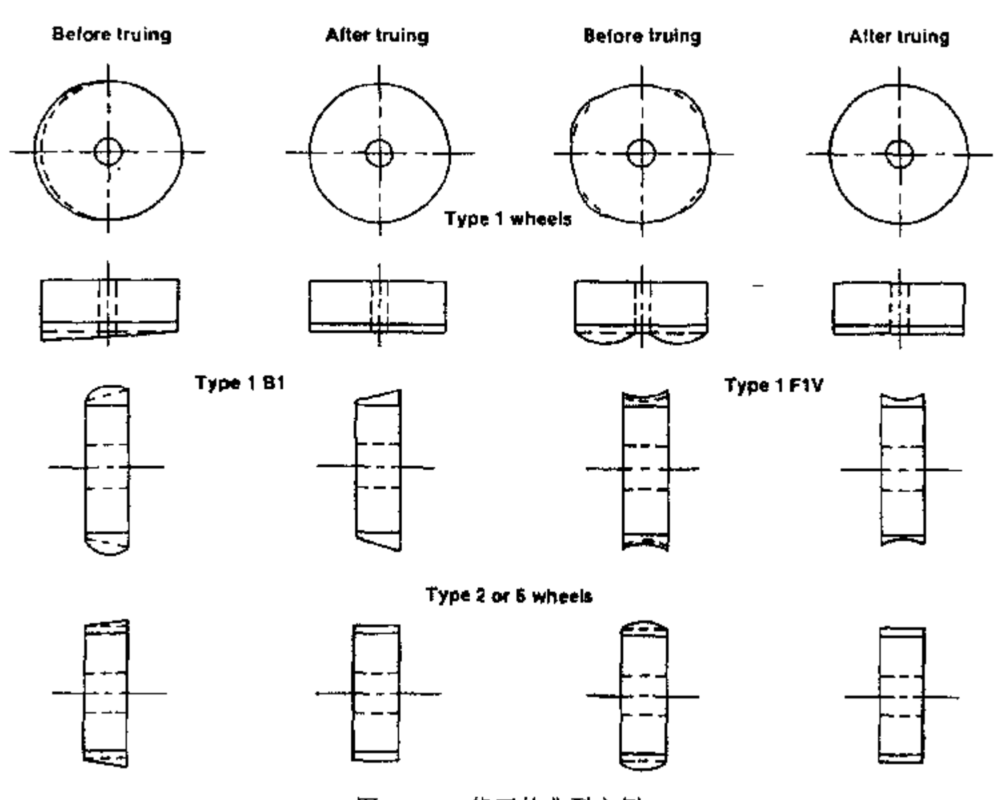


图18-19　修正的典型实例

金刚石砂轮使用的修正和修整方法与传统磨轮使用的方法有显著不同。这种差别至少有6个重要原因:

- 金刚石磨料(迄今所知的地球上最硬的材料)很难通过修正工艺切除或达到所要求的形状。
- 除非修正系统被专门地设计和完成,否则用于修正金刚石砂轮的工具将会快速磨

损。这种快速磨损对设置自动高效磨削周期有严重的影响。

· 为获得生产工艺成本效益，在修正过程中去除的金刚石砂轮应该最小。使用碳化硅砂轮的传统修正方法磨蚀金刚石砂轮的结合基体，所以去除的量大。

· 如果修正工艺严酷并在高载荷下完成，金刚石磨料可能被破坏。同样，如果修正和修整工艺没有控制，树脂结合基体可能遭受热破坏。

· 陶瓷磨削对修正金刚石砂轮的精度要求，将比现代实用于修理车间或用于生产磨削玻璃或硬质合金的金刚石砂轮的精度要求更高。

· p. 242 ·

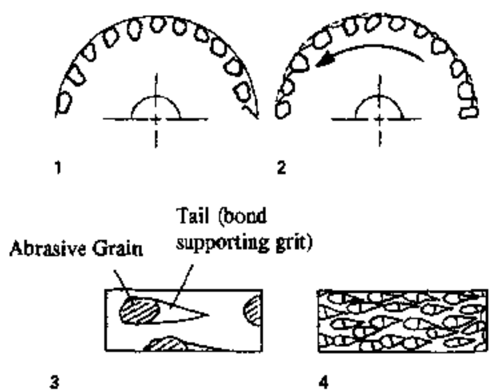
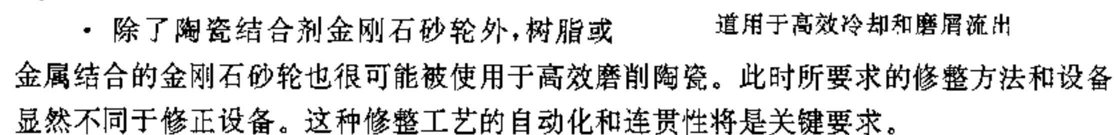


图 18-20 被修正和修整的砂轮的示意图 (1)修正后砂轮面光滑密实；(2)修整后砂轮面露出磨粒准备高效磨削；(3)修整后结合剂支持磨粒；(4)修整后。注：连接尾部的通道用于高效冷却和磨屑流出

· 除了陶瓷结合剂金刚石砂轮外，树脂或金属结合的金刚石砂轮也很可能被使用于高效磨削陶瓷。此时所要求的修整方法和设备显然不同于修正设备。这种修整工艺的自动化和连贯性将是关键要求。



适合上述要求的修整设备或装置对于陶瓷精密高效的磨削是一个关键。机床和修整、修正设备的一体化对于陶瓷的高效磨削将是必需的(Engineered Materials handbook，1989)。

· p. 243 ·

18.4.1.8 多轴 CNC 能力

高效磨削陶瓷的关键要求之一就是减小整个磨削成本。装卸工件时间、工件在机床之间的运动时间和加工过程费用都会增加整个制造成本。如果零件可以在一台机器上通过一次装卸工件来完成整个制造过程，那么它的制造成本就可以显著地降低。通过利用特别开发的带有 CBN 砂轮的多轴 CNC 磨削系统，该工艺方法已成功地用于金属零件的磨削加工。类似的概念和循环设计的策略可能会在陶瓷精密高效磨削领域找到许多用途。

18.4.1.9 上料系统

虽然陶瓷材料可以满足广泛的应用，但从整个生产过程，直到最终安装成为可供使用的部件来考虑它们产生缺口损伤的潜在可能性是绝对必要的。这就需要一个与陶瓷材料性能相适应的上料系统。在很多情况下，这种操作类似于为电子陶瓷零件加工所开发的上料系统。

18.4.1.10 新机床与现有机床的改造

一个经常提到的问题是：磨削陶瓷可以采用现有的机床吗？或者需要开发新一代的机床吗？最初可能是尽最大努力采用现有的设备。然而，对机床发展或改造水平的要求更不可缺少。因此，专门为陶瓷磨削开发机床可能会获得更大的成功，并且为陶瓷的精密高效磨削所接受。

18.4.2 磨料产品的选择

根据使用的磨料(类型、形状、强度和其它特性)、磨粒尺寸、结合剂种类(用于固定磨料的基体和它的摩擦行为)、磨料含量和磨料产品的形状和外形可将所有用于陶瓷精加工磨料产品进行分类。具体的磨料产品选择可以从很多参考文献中获得(工程材料手册,1989,1994)。也可以向磨料制造商询问产品的特性。然而,下面对该问题的讨论也具有一般指导意义。

18.4.2.1 陶瓷精加工使用的磨料

金刚石是陶瓷精加工优选的磨料,因为它是最硬的材料并且比陶瓷工件材料更耐磨。图 18-21 是金刚石的硬度与其他工件材料和磨料硬度的对比。

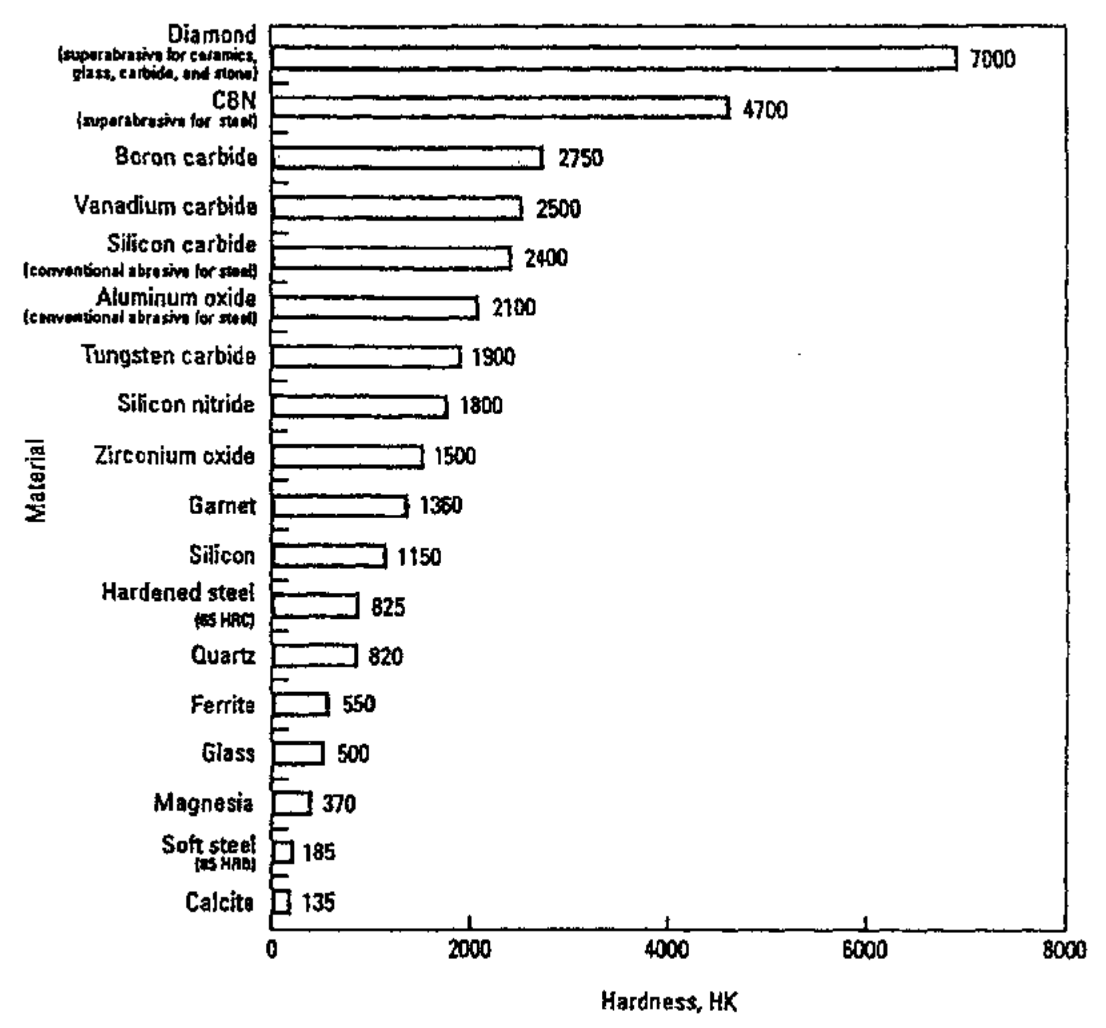


图 18-21 工件材料与磨料的硬度对比

如图 18-22 所示,根据不同的应用,金刚石磨料可以采用广泛的尺寸范围。一般细磨料适合于精加工致密、高强度陶瓷,而粗和块状(较高断裂强度)磨料适合于低强度或多孔

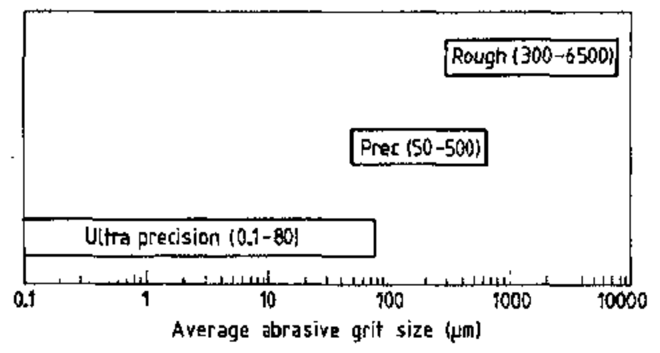


图 18-22 磨料颗粒尺寸与应用类型

• p. 245 •

Mesh size
230/270 100/120 60/80 50/60 40/50 30/40

Toughness
Friable ← → Tough
100
75
50
25
0

A, high toughness diamond used in hard metal bonds for low MOR workpieces

B, medium toughness diamond used in medium to soft metal bonds for medium MOR workpieces

CBN

C, low toughness diamond used in resin and vitrified for high MOR workpieces

0 (0) 100 (4) 200 (8) 300 (12) 400 (16) 500 (20) 600 (24)
Mean grain diameter, μm (mil)

图 18-23 超级磨料的韧性为磨料尺寸的函数。另外，对三种金刚石中的每一种[A(高韧性)，B(中韧性)，C(低韧性)]来说，最有效的结合剂系统以 MOR 值来描述
(RATTERMAN AND CASSIDY, 1991)

陶瓷的批量精加工。其选择依据是既能避免表面损伤又具有经济性。在冲击强度、形状、尺寸和涂层方面，金刚石磨料可以有很大的不同。图 18-23 是根据磨料韧性和工件材料强度的磨料选择图。

· p. 244 ·

18.4.2.2 金刚石砂轮

用于陶瓷磨削的金刚石砂轮通常有四种结合剂：树脂、金属、陶瓷和电镀或钎焊在钢件上形成的单层金刚石。每一种结合剂的优缺点列于表 18-2。

· p. 246 ·

表 18-2 金刚石磨料结合剂的优缺点

树脂结合剂	陶瓷结合剂	金属结合剂	涂层金刚石产品
便于获得	高速切削	长寿命	镀在预加工钢件上的单磨料层
易于修整和修正	易于修正	磨窄槽、开槽、切断、简单形状或磨槽效果极好	极高速切削
灵活性强、应用范围广	不需要修整(如果修正和选择合适)	高刚性	高的单位宽度材料去除率 成型砂轮、易于生产
解决金刚石砂轮最佳使用的第一选择	控制孔隙率以保证冷却液流进磨削区并带走磨屑	易于成型装卡 热传导性好	成型精度依赖于预成型体和电镀的精度
	复杂形状可以在砂轮上挤压成型	有高速加工的潜力 通常需要高的磨削力和功率	高的磨料密度 通常不可修正
	适合于缓速进给或深磨屑 ID 磨屑，或整体磨削	难于修正和修整	与结合剂的砂轮相比通常有较差的表面光洁度
	与树脂结合剂砂轮相比有长寿命的优势		
	使用油作冷却液非常出色		

由于存在多种操作范围和磨削外形，很难制定一个选择结合剂的准则。然而，具有灵活性、使用方便、和回弹性是大家乐于使用树脂结合金刚石砂轮的最普遍的原因。陶瓷结合的金刚石砂轮在高效率磨削方面有很多优点，包括：保持形状、更高刚性、更紧密公差和重量轻。当持久性或长寿命是主要目标时，通常选用金属结合剂的金刚石砂轮（如大接触面磨削和凹沟磨削）。在一些情况下，金属结合的小金刚石砂轮已被用于加工中心用来磨削复杂的外形(Nakagawa 等，1985)。一般来说，使用金属结合砂轮时，高磨削力和功率是最经常的限制因素。在干磨条件下，许多低强度和多孔的传统陶瓷使用金属结合的金刚石砂轮来切割、精加工和锯。图 18-24 表示用于陶瓷精加工的各种金刚石磨料制品。表18-3表示陶瓷精加工中影响金刚石砂轮选择的参数。

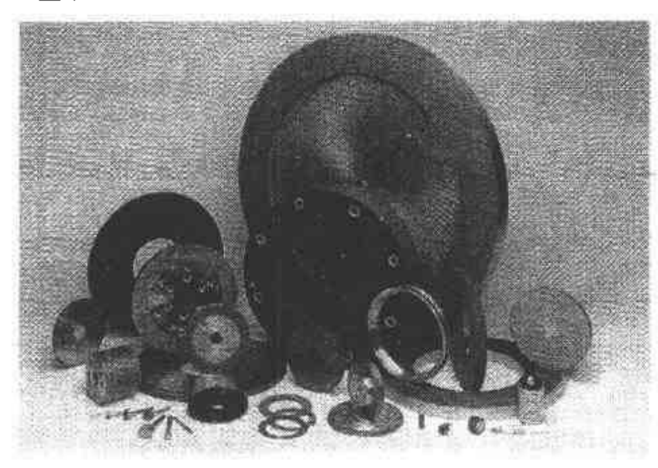


图 18-24 磨削先进陶瓷所需求的典型金刚石磨料制品

表 18-3 陶瓷加工中影响金刚石磨料和砂轮结合剂类型的参数

参数	金刚石磨料牌号	对磨削工艺的影响
类型	天然或人工合成	磨料强度、密度和磨粒的锋利度
	单晶或多晶	自锐性
	涂层或未涂层	磨粒保持强度
磨粒尺寸	粗粉	高 MRR,差的光洁度,差的强度
	细粉(包括微粉)	低的 MRR,提高光洁度,强度好
磨粒尺寸分布	不一致	不均匀磨削结果
	均匀/一致	低缺口损伤的可靠磨削
成分含量	低	高速切削,低寿命
	高	长寿命,更高磨削力和功率消耗
结合剂性能	硬度/等级	高速切削
	刚性/回弹	阻尼特性,偏转和缺口损伤,槽或成型精度
	孔隙率	高速切削,冷却液入口
	热传导性	从磨削区带走热量,温度梯度

18.4.3 被加工材料性能的影响

根据所选择的陶瓷材料,其需要的磨削力在改变(图 18-25)(Subramanian 和 Keat,1985)。磨削功率也随被加工材料的改变而改变(图 18-26)。这些变化与被加工材料的性能有关。热压氮化硅和碳化钨的缓速进给磨削表明具有更高硬度的 HPSN 材料(阻止压入)与碳化物材料相比需要更高的法向磨削力。而碳化钨材料(高强度)比 HPSN 材料需求更大的磨削功率。

• p. 247 •

气孔率、晶粒尺寸和组织对表面光洁度和表面质量有重要影响(Roth 和 Tonshoff,

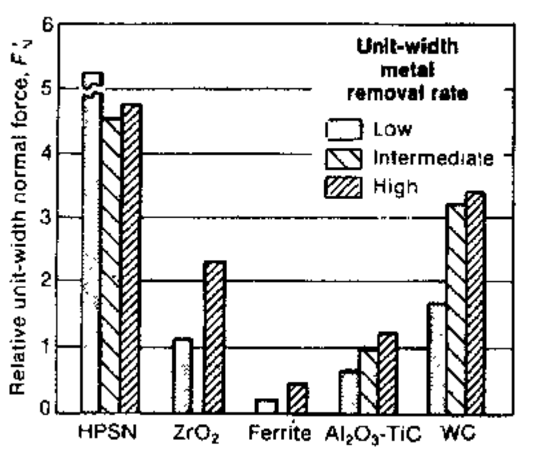


图 18-25 加工各种结构和电子陶瓷所需的相对单位宽度法向力;单位宽度材料去除率分为:低($2mm^3 \cdot s^{-1}$),中($5mm^3 \cdot s^{-1}$),高($10mm^3 \cdot s^{-1}$)(Subramanian 和 Keat,1985)

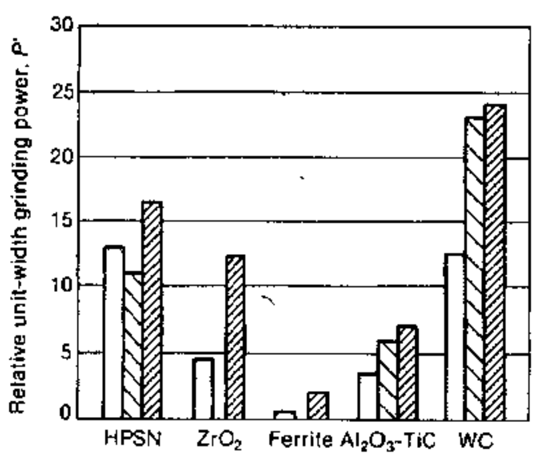


图 18-26 加工各种结构和电子陶瓷所需的相对单位宽度磨削功率

1993)。在陶瓷工件材料中，表面光洁度可以通过适当地选择磨削参数(例如，单位宽度材料去除率、磨粒尺寸、切深)来控制。当陶瓷磨削是由脆性破坏主要控制时，一般很难控制表面光洁度。然而，通过适当地选择磨料粒度，刚性好的磨削系统，合适的修整、修正和砂轮平衡，可以获得≤0.025μm(≤1μin)量级的非常好的光洁度。使用镜面抛光磨削工艺时，已经获得了1nm(0.04μin)量级的光洁度(Subramanian 和 Redington，1995)。

· p. 248 ·

工件的表面光洁度也是工件材料类型的函数。在相同磨削条件下，低断裂韧性的材料如氧化铝，与HPSN或ZrO_2材料相比其表面光洁度就差。表面光洁度也与工件材料的耐热冲击性有关，并且通过使用冷却液来产生影响。耐热冲击差的材料如氧化铝，在磨削过程易产生热裂纹。特别是粗晶、结合差的材料可能会产生晶粒拔出，尤其是当使用细砂轮获得超光滑表面时。

陶瓷磨削中，残余应力和表面损伤是被广泛关注的两个问题(Samuel 等，1989；Chandrasekar 等，1985)。尽管在该领域的研究还将不断进行，但适当地关注优化磨削工艺(即最小的磨削力、功率、接触应力和对工件的最小热输入)将得到重要的、近似和实用的结果。文献(Hebbar 等，1992)中报到了一些测量磨削界面温度的尝试。在单磨粒磨削氧化锆陶瓷时，已经测到了1600℃量级的温度。然而，当采用砂轮磨削时所测得的平均温度要低的多。

· p. 249 ·

18.4.4 操作因素

虽然机床、工件材料和砂轮是独立地输入到磨削系统的变量，但通过操作因素，如磨削系数、磨削类型、冷却液界面反应、修正和修整等，这三个输入量相互作用时，实际磨削过程就发生了。表18-4是一些典型的操作因素。下一节我们将讨论其中一些特殊因素和它们对磨削结果的影响。

表 18-4 陶瓷精加工中的典型操作因素

相对运动：	砂轮速度、工作台速度、进给速度
动力学方面的因素：	砂轮弧长/工件接触、接触面积、切深、等价直径
时间方面的因素：	材料去除率、磨削周期
几何尺寸方面的因素：	砂轮外形、偏斜、平衡限制、砂轮面形貌
安装方面的因素：	刚性、砂轮偏转垂直度和侧面偏斜
综合操作因素：	磨屑厚度、比能力、颤振或振动、热影响、摩擦相互作用、润滑和冷却条件

18.4.4.1 *磨屑厚度*

这里是指每一次磨粒/工件相互作用所去除材料深度的假设值。平均磨屑厚度可以按Eq.18-3那样定义。如前所述，有证据表明当磨屑厚度减少时，陶瓷磨削中磨粒/工件的相互作用更可能在塑性变形条件下发生，这将导致更好的残留强度，改善光洁度并获得更好的棱边质量。

减小磨屑厚度将意谓着减小工作台运动速度V_w和切深d、增加砂轮速度V_s、等价直

径 D_s 和单位面积磨粒数 c。其中，减小磨粒尺寸以增加 c 是第一和最实用的选择。增加 V_s 是第二位的选择。增加 D_e 时常会联系到摩擦相互作用(后边讨论)，这也许是不希望的。V_w 和 d 都减小会造成减低材料去除率的不良结果，它将影响生产率和工艺的经济性。

18.4.4.2 比能量

比能量是去除单位体积被加工材料所需的能量。它常可按下式计算：

$$比能量(U) = 功率(P)/材料去除率 \tag{18-7}$$

而

$$U = U_{ch} + U_{friction} \tag{18-8}$$

这里 U_{ch} 是与磨屑形成过程有关的比能量，而 $U_{friction}$ 是与所有摩擦相互作用有关的比能量。

任何磨削精加工工艺的目标都是想用最小的比能量来完成希望的几何形状和生产率。U_{ch} 可能是脆性断裂的结果，此时它一般比较小；当比能量大时，它也可能是延展性变形的结果。当延展性变形为磨屑形成机理的适当模式时，认识到既需要较低总的比能量又要保持其中形成磨屑的部分大是最重要的。认识到这一点后，工艺就简单地集中在如何使 $U_{friction}$ 部分最小，该过程示于图 18-27。

• p. 250 •

18.4.4.3 可磨性

有时用"可磨性"来比较磨削结果是很有用的(工程材料手册，1994)。它是磨料产品的寿命或耐用度(G-ratio)与磨削过程中消耗的比能量的比值。G-ratio 是去除的工件体积与磨料产品体积消耗率的比值。在陶瓷的"可磨性"中，把磨削后的残留强度考虑在内，该项应加以修正。很多其它的操作因素都能帮助使磨削过程中的脆性断裂最小并减少摩擦相互作用，理想的方法是在磨削系统的各个方面都使这两个结果最小，而不是每次只追求一个。

• p. 251 •

18.4.4.4 缺口损伤

缺口损伤是陶瓷磨削中的主要限制之一。当陶瓷中有大气孔或强度差以及磨削力大或磨削力变化大时，缺口损伤就被加剧。由于脆性断裂过程的存在，缺口损伤是必然的。任何减小脆性断裂的尝试都将减小缺口损伤。当磨削电子陶瓷时，要仔细考虑能保证使缺口损伤最小的均匀和无振动条件。

机床反转诱发的振动是低频率振动并能产生大磨屑。机床主轴/工件/夹具安装组成一个具有自身固有振动频率的动态系统。系统固有振动频率的共振可能导致缺口损伤。砂轮径向跳动是凹凸磨削导致缺口损伤的一个重要因素。液压泵推进器诱发的振动可以引起能导致小缺口损伤的高频振动。在给定操作条件下，有时缺口损伤可能是暴露前一个加工中产生的脆性裂纹的结果。

18.4.4.5 颤振

颤振是在磨削区持续的长期振动。一般，金属材料加工中的颤振会导致差的表面光洁

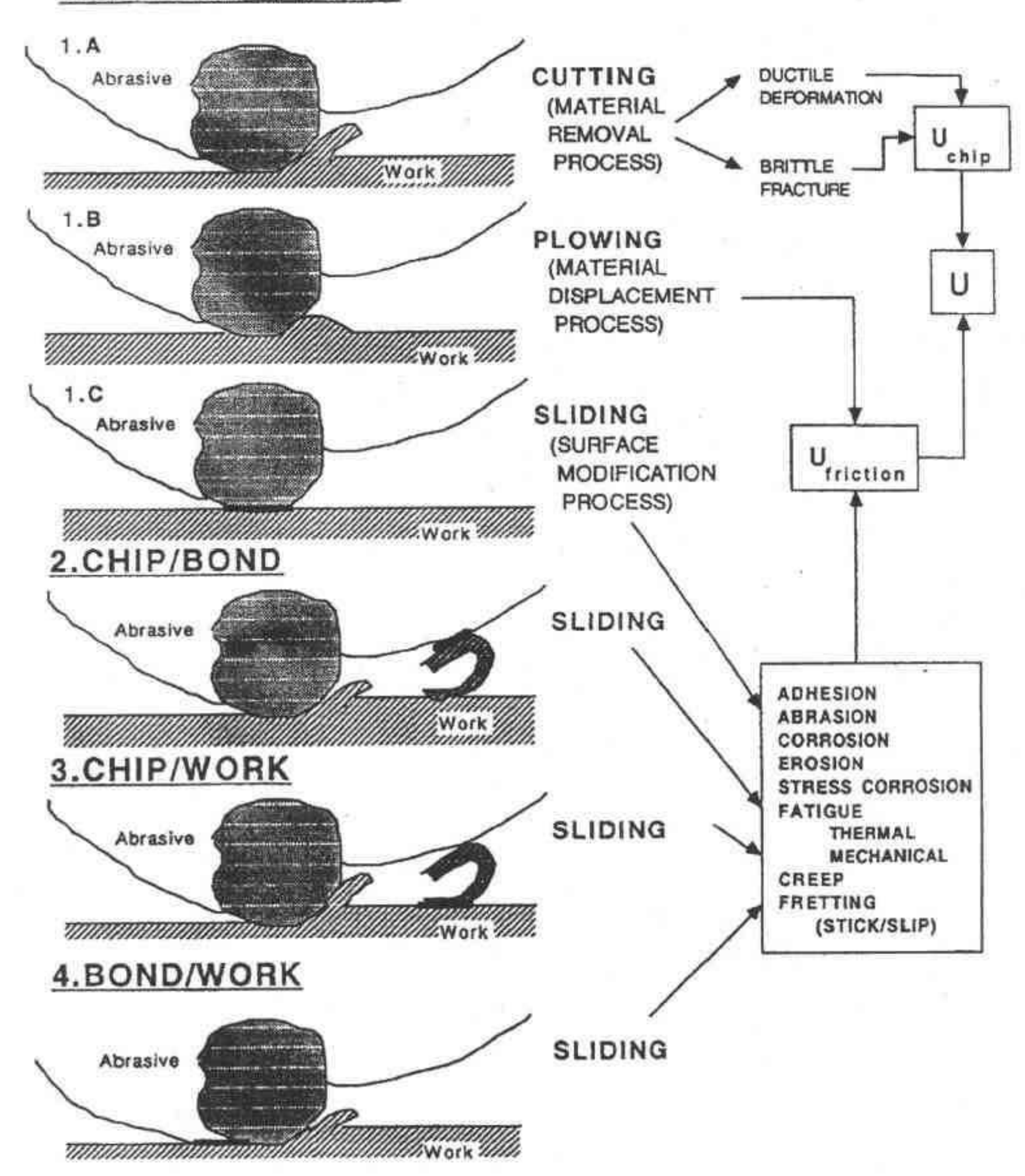


图 18-27　磨削区的相互作用和它们与比能量的关系

度或波纹。加工陶瓷材料时，颤振通常转化为脆性断裂导致非常差的表面光洁度、较低的强度或缺口损伤。

18.4.4.6　陶瓷的开裂

机械或热诱导产生裂纹限制了陶瓷的磨削。在陶瓷中产生裂纹的条件包括高磨削力、热冲击、磨削区散热差和磨削区大的接触应力。

18.4.5　精加工工艺的生产率

所有精加工工艺的最终产品都是在可接受的生产经济条件下形成具有所要求特性的

表面。这里介绍有关表面形成的结果和相关的技术。

18.4.5.1 生产可行的磨削加工

表 18-5 介绍了生产可行的陶瓷磨削的结果。1—30mm³/mm·s(0.1—3 in³/min in)的材料去除率(MRRs)是现在可达到的常规指标;更高的 MRR 用于粗磨工艺而较低的 MRR 用于精磨。如果使用粗磨料(100um 或更大)来加工,它的 MRR 肯定要导致产生差表面质量(低强度和差的表面光洁度)的脆性断裂。如果机床有足够刚性和功率来传递所需的力和能量,则细磨料可以被成功地用于完成前述的高 MRRs。有时这也需要特殊的砂轮设计去克服零件几何形状和夹具的限制。

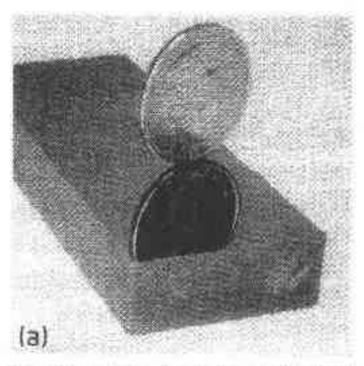
· p.252 ·

表 18-5 生产可行的陶瓷磨削

	过去	现在
材料去除率		
[mm³/(s·mm)]	0.1—1.0	1—30
(in³/(min/in))	0.01—0.1	0.1—3
表面光洁度		
(μm)	0.75—1.27	0.0075—0.125
(microinch)	30—50	0.3—5
周期时间	6h→1h	
	hours→35min	
	48min→小于10min	

18.4.5.2 镜面光洁度磨削

使用细磨料,而且塑性变形占主导的陶瓷磨削常常能够控制陶瓷表面的光洁度。使用各种磨削方法如平面磨、圆周磨、缓速进给磨削已经加工出了非常光滑的表面。例如,用外圆磨削加工热压氮化硅陶瓷已经达到了 7nm 量级的光洁度。这种超光洁度常常依赖于被加工材料的晶粒尺寸、均匀性和强度。图 18-28 是用圆周磨削产生的高表面光洁度的样品。图 18-29 是磨削后圆周表面的扫描电镜照片。



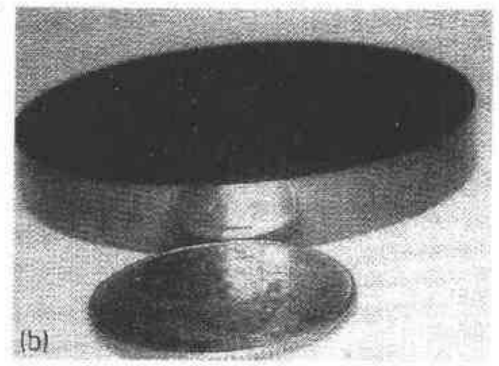


图 18-28 陶瓷的镜面光整加工
(a)碳化硅陶瓷的平面磨削;
(b)热压氮化硅陶瓷的外圆磨削

18.4.5.3 简单形状毛坯的磨削加工

如前所述,当综合统一考虑整个磨削系统工艺过程的相互作用使每一个磨粒的受力最小时,高 MRR 磨削条件可以把简单形状的毛坯磨削加工成具有复杂几何形状的零件。图 18-30 都是从简单形状毛坯磨削的一些零件。

· p.253 ·

图 18-30(a)是从直径 16mm 的圆柱磨削加工成的具有四个槽的端面铣刀。一把整体陶瓷端面铣刀可在 35min 内加工完成,而磨削一把相同的钢端面铣刀需要 5—15min。该图中还有一个从简单毛坯磨削加工制成的拉伸试棒。图 18-30(b)是一些圆环和细柱零件,它们是通过钻入磨削陶瓷坯体或柱生产的。它表明了钻入磨削的柱的直径通常可从 10—15mm 到小于 1mm。这些都是通过使用玻璃结合的金刚石砂轮钻入磨削完成的。如

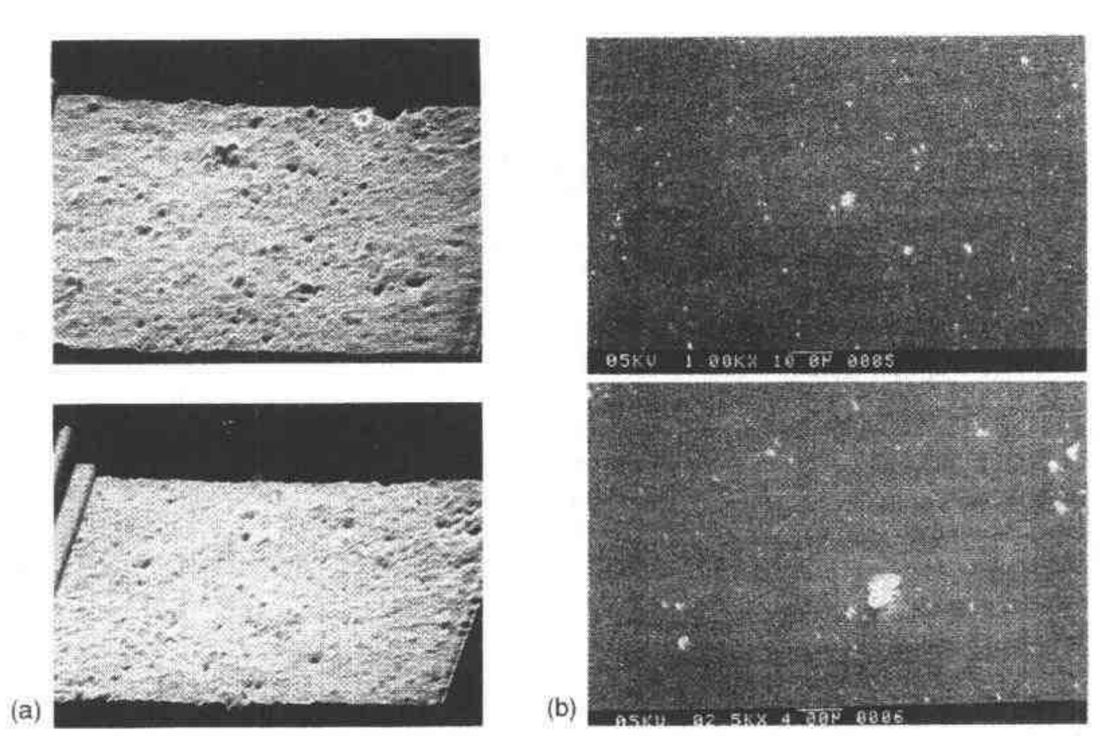


图 18-29 热压氮化硅陶瓷；工艺：细金刚石磨粒磨削；$R_a=0.3\mu in(=0.0075\mu m)$.
(a)光子通道显微照片(Guerra 等,1993;For a description of the photon tunnelling microscope)
(b)SEM 照片

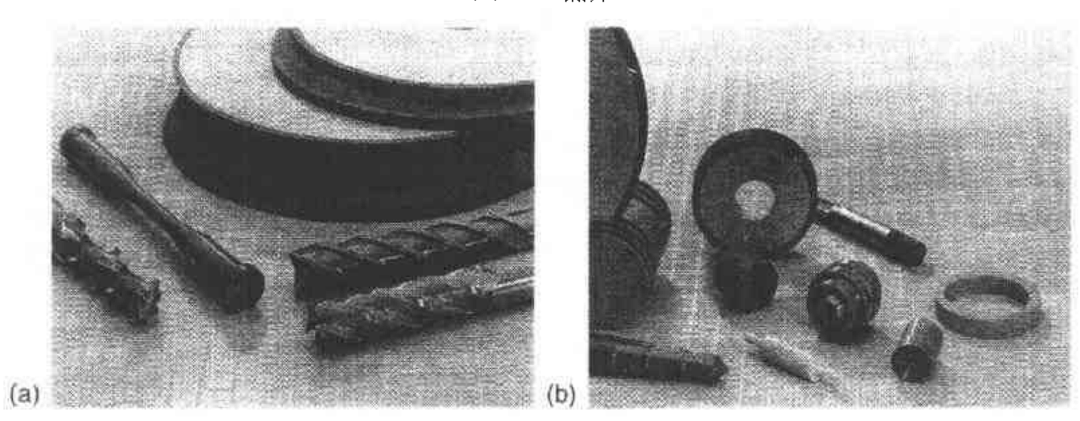


图 18-30 (a)用整体圆柱坯料磨削的精加工陶瓷端铣刀和试棒；工件材料：热等静压氮化硅。(b)由标准圆柱通过钻入磨削生产的细直径陶瓷柱和其它圆环零件；工件材料：氧化锆,HPSN,Sialon



图 18-30 (c)由简单毛坯通过金刚石磨削生产的具有复杂几何外形的陶瓷零件

此小的截面在金属磨削中很难生产。然而，由于陶瓷材料具有较高的刚性不会发生很大的挠曲，所以通过系统研究陶瓷可以被加工成非常细的断面或小的横截面(如果磨削过程的脆性断裂最小)。图 18-30(c)是一系列零件，其中大部分是由简单形状毛坯生产的。

· p. 254 ·

18.4.5.4 陶瓷的显微磨削

陶瓷精加工中控制磨屑形成的原理可以与金属零件的精密加工工艺相媲美。超级研磨是固定磨料的精加工工艺，其中，低速运动的磨轮替换了自由磨料的研磨。当维持研磨加工可达到的平面度和平行度时，超级研磨可以达到更高的 MRR。该技术已被扩展到陶瓷精加工使用的显微磨削工艺。有时，它也被称为平面珩磨。表 18-6 是各种被加工材料用陶瓷显微磨削工艺可以达到的一些结果。除了明显的生产率和质量优点外，该工艺对环境影响不大，如可以使用简易冷却液而不需要研磨液。显微磨削工艺中油基磨料泥浆也不必处理，因为没有这种需要。

表 18-6 显微磨削/平面珩磨研究

序号	材料	砂轮	MRR (mm^3/s)	表面粗糙度 R_a (μm)	平面度公差 (μm)	厚度公差 (μm)
1	蓝宝石	320 粒度 陶瓷结合剂	38×10^3	0.50	5—10	2.5
	结果：	与常规磨料研磨相比快	5—10 倍			
2	氮化硅	320 粒度 陶瓷结合剂	55	0.20	2.5	2.5
	结果：	与常规磨料研磨相比快 5 倍				
3	碳化硅	320 粒度 金属结合剂	27	0.25	2.5	2.5
	结果：	与常规磨料研磨相比快 3 倍				
4	氧化铝/TiC	600 粒度 陶瓷结合剂	2.2	0.125	放大 200 倍 时无缺口	—
5	铁氧体	320 粒度 金属结合剂	55	0.40	2.5	2.5

18.5 精加工的经济情况

每一个陶瓷零件都是从陶瓷原料开始，在大部分情况下，原料都是粉末状。生产一个零件所需的陶瓷材料的数量被列入材料成本。这些粉末常常要经过一种或多种工艺来制成陶瓷坯体。这些工艺可以是热压、热等静压、烧结等。我们称其为“陶瓷工艺”而且与其相关的费用称作陶瓷工艺成本。然后，用磨削或其他磨料加工工艺如超声加工对坯体进行精加工。与此相关的费用称作“加工成本”。所以陶瓷零件的总成本为

• p. 255 •

$$\text{总成本} = \text{加工成本} + \text{陶瓷工艺成本} + \text{材料成本} \tag{18-9}$$

实际上，成本的组成是相互依赖的。"成品率"被定义为生产达到成品或可供使用零件总数所占的比例。每一个工艺步骤的成品率都会影响总成本。当由原料向成品零件运动时，成品率就越来越重要。当一个零件在精加工阶段报废时，成品零件总成本的增加不仅仅由于精加工的损失，而且包括精加工之前所消耗的所有其它费用。这种综合影响可表示为

$$\text{总成本} = \frac{\text{精加工成本}}{(\text{Y. Fin})} + \frac{\text{陶瓷工艺成本}}{(\text{Y. Fin})\times(\text{Y. Proc})} + \frac{\text{材料成本}}{(\text{Y. Fin})\times(\text{Y. Proc})} \tag{18-10}$$

式中，Y. Fin 是精加工过程中的成品率；Y. Proc 是陶瓷工艺过程中的成品率。

精加工成本包括：加工费用、检验费、机床设定或夹紧费。

所以

$$\text{精加工成本} = \text{加工费} + \text{检验费} + \text{机床设定或装夹费} \tag{18-11}$$

加工费包括：机床、劳力、磨削工具和管理费，所以

$$\text{加工费} = \text{机床费} + \text{劳力费} + \text{管理费} + \text{工具费} \tag{18-12}$$

机床、劳力和管理费直接关系到生产一个零件所花费的时间称作周期时间

$$\text{机床费}(\text{M. T. C.}) = \text{加工价格}(\$/\text{h}) \times \text{周期时间} \tag{18-13}$$

$$\text{劳力费}(\text{L. C.}) = \text{劳力价格}(\$/\text{h}) \times \text{周期时间} \tag{18-14}$$

$$\text{管理费}(\text{O. H. C.}) = \text{装载价格}(\$/\text{h}) \times \text{周期时间} \tag{18-15}$$

$$\text{工具费} = \text{砂轮价格} / \text{每个砂轮加工的零件数} \tag{18-16}$$

周期时间被定义为精加工一个零件所消耗的时间，所以

$$\text{周期时间} = \text{总消耗的总时间}(T) / \text{在 } t \text{ 时间里加工的零件数}(N) \tag{18-17}$$

$$\text{总时间}(T) = \text{机床设置时间} + \text{检验时} + \text{磨削时间} \tag{18-18}$$

$$\text{磨削时间} = \text{砂轮} / \text{工件接触时间} + \text{砂轮准备时间} \tag{18-19}$$

砂轮准备时间是修整和修正所需要的时间。部分装卸时间包括在机床设定时间里。

根据方程(18-6)，磨削时间直接影响到每个砂轮所加工的零件数量，所以周期时间间接地影响了工具费用。

• p. 256 •

上述方程描述了在陶瓷零件的制造中成本的组成和它们之间的相互关系。试图单个地减小每一项份额是徒劳无效的。必需认识到关键的成本组成，并以战略的眼光来解决。

本研究不能仅仅依靠经济学，仔细地将经济和技术因素结合起来将更有必要。下面将介绍一些我们的经验。

方程(18-10)描述的精加工过程的成品率似乎是一个关键的成本控制因素。表 18-7 表示了一种假设和三种情况，它代表了通常的实际条件范围。虽然准确的数值并不关键，但趋势很重要。表中(a)，(b)，(c)的总成本代表了陶瓷零件成本的范围，它是理想和预期成本的 3—15 倍。然而，使用列入表 18-7 中的 STEP1 和 STEP2 系统地解决这些总成本是可行的。图 18-31 是本研究已经证明的实际情况。通过这些和其它例子，已经认识到通过研究磨削的相互作用，并用前述的系统研究进行优化可使成品率达到最高。精加工成本和周期时间是总成本研究中另外两个需要严密监视的组成。精加工费往往可以通过控制检验和机床设定费达到最小。根据前述的对磨削工艺相互作用的理解减小周期时间精加

工费可以进一步减小。尽管这些步骤中有些似乎很明显，但为了早期实现先进材料的商品化，严格地从事这些步骤的研究仍很重要。为了实现这些结果，要求使用现代技术的磨削系统。虽然它以 4 的倍数增加精加工价格（加工价格＋劳力价格＋装卸价格），但由于高的投资回报或短的回报期，这种费用增加是完全合理的，因为它增加了产量（减小周期时间）并降低了精加工费用。另外，在性能试验中，零件也表现出了高的强度和可靠性。

· p. 257 ·

表 18-7 陶瓷工艺和精加工工艺成品率对总成本的影响

情况	陶瓷工艺成品率（%）	精加工工艺成品率（%）	材料成本	工艺成本	精加工成本	总成本
假设	100	100	5	5	10	20
实际						
(a)	20	100	25	25	10	60
(b)	100	20	25	25	50	100
(c)	20	20	125	125	50	300
Step1[b]	100	100	6	6	12	24
Step2[c]	100	100	7	4	4	15

a 所有成本均是相对成本。以假设情况作为例子，总成本（20 单位）中包括 25%的材料成本（5 单位），25%的工艺成本（5 单位）和 50%的精加工成本（10 单位）。作为参考或根据，进一步的例子作为应用假设情况的改进表示出来。上表是以我们在许多先进陶瓷部件上的加工经验为根据。

b Step1：精加工工艺的成品率是通过系统研究磨削优化的，它包括未精加工毛坯的几何外形和陶瓷工艺的改进。

c Step2：Step1 再通过改变部件设计（不改变功能）来降低陶瓷工艺成本并加快精加工工艺。

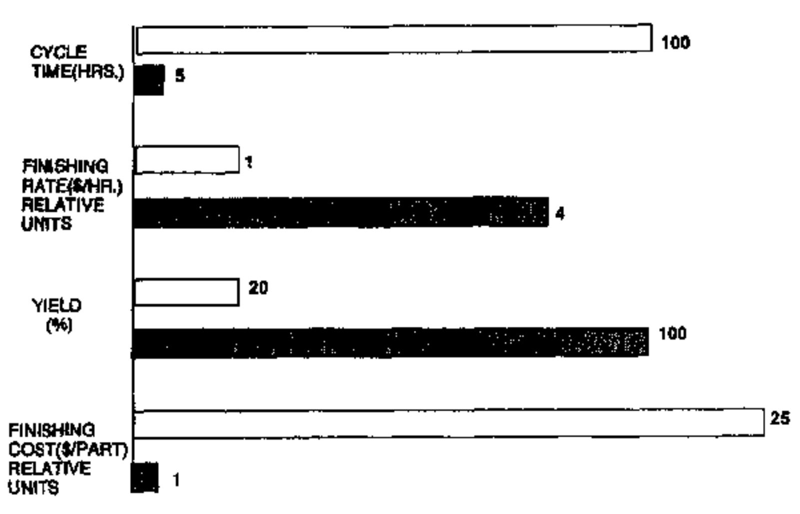


图 18-31 陶瓷磨削：基于系统方法的成本/效益比。符号□表示在工业中的实用结果；■表示通过陶瓷磨削系统方法改进的结果

惊奇的是，降低精加工成本的方法与需要达到高强度零件可靠磨削的无缺陷精加工的操作规程有关！所以，实现单件低成本的经济的陶瓷精加工似乎与陶瓷的可靠精度精加工方法不谋而合。

18.6 致　谢

作者感谢在 Norton Company 同事们的参与和有价值的讨论。来自于客户的、有趣和挑战性的问题总是帮助向常见的知识提出挑战并追求对精加工工艺更深入和完全的理解。非常感谢 Janice Vasalofsky 和 Marc Tricard 在文稿准备过程中的帮助。

18.7 参考文献

Anderson, C. A., Bratton, R. J. (1979), "Effect of Surface Finish on the Strength of Hot Pressed Silicon Nitride", in: *The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing II*, Special Publication 562. Washington, DC: National Bureau of Standards, pp. 351–378.

Bifano, T. A., Dow, T. A., Blehe, P., Scattergood, R. O. (1985), "Precision Machining of Ceramic Materials", in: *Proc. Intersociety Symp. on Machining of Advanced Ceramics, PED-17*. New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 99–120.

Bifano, T. A., Dow, T. A., Scattergood, R. O. (1991), "Ductile Regime Grinding: A New Technology for Machining Brittle Materials", *J. Eng. Ind. 113*, 184–189.

Chandrasekar, S., et al. (1985), "Morphology of Ground and Lapped Surfaces of Ferrite and Metal", in: *Proc. ASME Winter Annu. Mtg., PED-17*. New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 69–74.

Conway, Jr., J. C., Kirchner, H. P. (1980), "The Mechnics of Crack Initiation and Propagation Beneath a Moving Sharp Indentor", *J. Mater. Sci. 15*, 2879.

Conway, Jr., J. C., Kirchner, H. P. (1988), "Crack Branching as a Mechanism of Crushing During Grinding", *J. Mater. Sci. 69*, 603.

Dudley, J. A. (1990), "Precision Finishing and Slicing of Ceramic Materials with Diamond Abrasives", at 4th Int. Grinding Conf. p. 550.

Engineered Materials Handbook (1989), *Vol. 16*, Machining Chapter. Materials Park, OH: ASM Int.

Engineered Materials Handbook (1991), *Vol. 4: Ceramics and Glass*, Sec. 5: Finishing. Materials Park, OH:ASN Int.

Engineered Materials Handbook (1994), *Vol. 5: Surface Engineering*, Sec. 3: Finishing Methods. Materials Park, OH: ASM Int.

Ernst, H., Merchant, M. E. (1941), *Surface Treatment of Metals*. American Society of Metals, pp. 299–378.

Feng, Z., Field, J. E. (1989), "Dynamic Strengths of Diamond Grits, *Ind. Diamond Rev. 3*, 104.

Guerra, J. M., Srinivasarao, M., Stein, R. S. (1983), *Science 262*, 3195.

Hahn, R. S., King, R. I. (1986), *Handbook of Modern Grinding Technology*, London: Chapman and Hall.

Hebbar, R. R., Chandrasekar, S., Farris, T. N. (1992), "Ceramic Grinding Temperatures", *J. Amer. Ceram. Soc. 75*, 2742.

Ichida, Y. (1986), "Mirror Finish Grinding of β-Sialon with Fine Grained Diamond Wheels". *Yogyo Kyohoi-Shi 94*, pp. 194–200.

Inasaki, I. (1987), "Grinding of Hard and Brittle Materials", *Ann. CIRP, 36*, 463.

Lawn, B. R., Evans, A. A., Marshall, I. B. (1980), "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System", *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 574.

Layne, M. H., Heck, W. C. (1989), "Grinding Wheel Balancing: Sources and Solutions", *Abrasive Eng. 28*, 12–17.

Lindsay, R. P. (1989), "Principles of Grinding", in: *Metals Handbook, Vol. 17: Machining*. Materials Park, OH: ASM Int. pp. 421–429.

Malkin, S. (1984), "Grinding of Metals: Theory and Application", *J. Appl. Metalwork. 3*, 95.

Malkin, S., Ritter, J. E. (1988), "Grinding Mechanisms and Strength Degradation for Ceramics" in: *Proc. Intersoc. Symp. on Machining of Advanced Ceramic Materials and Components*. New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 57–72.

Mayer, Jr., J. E., Fang, G. P. (1994), *Efficient High Strength Finish Grinding of Ceramics, Advancement of Intelligent Production:* Japan Society of Precision Engineering (Ed.). Amsterdam: Elsevier

Miyashita, M. (1985), "Ultraprecision Centerless Grinding of Brittle Materials", at 1st Ann. Precision Eng. Conf., North Carolina State University, Raleigh, NC.

Nakagawa, T., Suzuki, K., Uematsu, T. (1985), Three Dimensional Creepfeed Grinding of Ceramics by Machining Center", in: *Proc. ASME Winter Annu. Mtg., PED-17*. New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 1–8.

Nakajima, I., Uno, Y., Fujiwara, T. (1989), "Cutting Mechanism of Fine Ceramics with a Single Point Diamond", *Precis. Eng. 11*, 19.

Ohta, M., Miyahara, K. (1990), "The Influence of Grinding on the Flexural Strength of Ceramics", in: *Proc. 4th Int. Grinding Conf.* Report MR90-538.

Ohta, M., Miyahara, K., Matsuo, K. (1987), "Effect of Grinding Parameters on the Strength of Ceramics", *J. Jpn. Soc. Precis. Eng.* 753.

Pukaite, L. G., Subramanian, K. (1987), "Creep Feed Grinding of Silicon Nitride Tool Material", in: *Proc. Soc. Carbide and Tool Mater. Annu. Mtg., Phoenix, AZ.*

Ratterman, E., Cassidy, R. (1991).

Rice, R. W., Mecholsky, J. J. (1976), "The Nature of Strength Controlling Machining Flaws in Ceramics", in: *The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing II, Special Publication 562*. National Bureau of Standards, pp. 351–378.

Roth, P., Tonshoff, H. K. (1993), "Influence of Microstructure on Grindability of Alumina Ceramics", in: *Proc. Int. Conf. on Machining of Advanced Materials*, NIST Special Publication 847. NIST.

Samuel, R., et al. (1989), "Effect of Residual Stress on the Fracture of Ground Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1960.

Spur, G., Stark, C., Tio, T. H. (1985), "Grinding of Non-Oxide Ceramics Using Diamond Grinding Wheels", in: *Machining of Ceramic Materials and Components", PED-17*. New York: American Society of Mechanical Engineers, p. 33.

Subramanian, K. (1987a), "Advanced Ceramic Components: Current Methods and Future Needs for Generation of Surfaces", *Intersociety Symp. Machining of Advanced Ceramic Materials and Components*. Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 10–32.

Subramanian, K. (1987b), "Superabrasives for Precision Production Grinding – A Case for Interdisciplinary Effort", in: *Proc. Symp. Interdisciplinary Issues in Materials and Manufacturing*, Vol. 2, pp. 665–676.

Subramanian, K., Keat, P. P. (1985), "Parametric Study on Grindability of Structural and Electronic Ceramics-Part I", in: *Proc. Symp. on Machining of Ceramic Materials and Components*, Winter Annu. Mtg., New York: American Society of Mechanical Engineers.

Subramanian, K., Lindsay, R. P. (1989), "A Systems Approach for the Use of Vitrified Bonded Superabrasive Wheels for Precision Production Grinding", in: *Proc. Symp. on Grinding Technology*, Winter Annual Mtg. New York: American Society of Mechanical Engineers.

Subramanian, K., Ramanath, S. (1989), "Machine Tool Developments Required for Precision Production Grinding of Ceramics", in: *Proc. 3rd Biennial Int. Manufacturing Technology Research Forum*, Tokyo.

Subramanian, K., Ramanath, S. (1992), "Mechanism of Material Removal in the Precision Grinding of Ceramics", in: *Proc. Symp. on Precision Machining*. PED Vol. 58. New York: ASME.

Subramanian, K., Redington, P. D. (1995), "Optimized Grinding of Ceramics – A Systems Approach", in: Ceramic Technology International, pp. 197–203. London: Sterling Publications.

Subramanian, K., Redington, P. D., Ramanath, S. (1994), "A Systems Approach for Grinding of Ceramics", *Bull. Am. Ceram. Soc. 73*, pp. 61–66.

Yoshioka, J., Hashimoto, F., Miyashita, M., Daito, M. (1985), "Ultraprecision Grinding Technology for Brittle Materials: Application to Surface and Centerless Grinding Processes", in: *Milton C. Shaw Grinding Symp., Vol. 16*. New York: Production Engineering Division, American Society of Mechanical Engineers, pp. 209–227.

Yoshioka, J., Hashimoto, F., Miyashita, M. (1987), "Application of Grinding Wheel to Ultraprecision Machining: Machining for Precise Surface Generation on Grinding Wheel", in: Proc. Intersociety Symp. on Machining of Advanced Ceramic Components. Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 50–69.

19　陶瓷的连接

Michael G. Nicholas
Formerlv of AEA Technology. Harwell Laboratory, Oxfordshire, U. K.
（潘　伟　译　鹿安理　校）

目　录

符号与缩语表

D	设计常数
E	弹性模量
ΔG	自由能
K_{IC}	平面应变断裂韧性
P_V, P_H	渗透系数(垂直,水平)
t	时间
T, T_M	温度,熔点
w	毛细管宽度
W	能量
$\Delta\alpha$	膨胀系数差
γ_S, γ_L	表面能(固相表面,液相表面)
$\gamma_{SL}, \gamma_{S_1S_2}$	界面能(固相/液相,固相 1/固相 2)
η	粘度
θ	接触角
ρ	液体密度
σ_R	残余应力

· p. 263 ·

19.1 前　言

陶瓷是人类最古老的技术材料之一，在很久以前人们已经认识到了把它们连接起来的必要性。本章重点讲述陶瓷的连接在现代技术中的应用，尤其是在进行陶瓷-陶瓷和陶瓷-金属宏观连接来生产工程部件过程所涉及的材料科学与工程问题。对制造诸如陶瓷纤维和颗粒增强基体材料中增强体与基体结合过程的描述；可使我们对陶瓷连接的原理和实践获得深刻的了解。另外，我们可以从对诸如金属表面形成的氧化膜或金属合金中碳化物淀析物与金属基体。自然形成的陶瓷-金属界面进行的研究中，获得更多的知识。

连接工艺是为了满足两类型需要：

1. 由简单形状的东西制造复杂结构，就如砖瓦用于建造房屋。

2. 制成复合材料器件，如坚硬的石头与有一定弹性的木柄结合制成斧子，或者将WC/TiC 切削部件固定在现代加工工具上。

对陶瓷之间的连接尤其是陶瓷-金属间的连接的需求在不断扩大，并在现代技术的许多方面起重要作用。这些应用中大多数要求连接是永久性的，但是要满足这个要求是很难的，因为陶瓷和金属性质不同。陶瓷有离子或共价结构，所以它们的键合电子并非像金属那样是非局域的，而是被限制在一两个离子或原子的周围。这种差异的一个显而易见的结果是陶瓷的弱导电性。然而，陶瓷并没有相同的电特性，可以由表19-1看出它们导电性是按氧化物→氮化物→碳化物的顺序增加的，在导电性上的这种趋势对于科学的理解陶瓷性质是很重要的。但更重要的是在陶瓷-金属连接中陶瓷一般有更强的耐高温性，以及它们的较低的热膨胀性，热膨胀性会导致连接处残余应力的产生。值得注意的是，陶瓷普遍较轻，热绝缘性较好，相对金属而言屈服现象少，而且可以是透明的。然而，还有一些明显不服从这一概括的例外：钼、铌、钨比许多陶瓷和金刚石耐高温性更好，金刚石和氧化铍是优良的热导体。

表 19-1　一些陶瓷和金属性能

材料	熔点 (℃)	密度 ($Mg \cdot m^{-3}$)	热膨胀系数 (K^{-1})×10^{-6}	热导率 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	电阻率 ($\Omega \cdot cm$)
Al_2O_3	2030	4.0	7.9	35	10^{14}
BeO	2530	3.1	7.4	210	10^{10}
MgO	2800[a]	6.9	11.6	62	10^{12}
SiO_2	1710	2.3	3.0[b]	1.5	10^{12}
ZrO_2	2960	5.6	7.5	19	
Si_3N_4	1900[a]	3.2	2.5	17	3×10^{4}
TiN	2900	5.4	8.1	17	5×10^{6}
B_4C	2350	2.5	4.3	26	3×10^{-2}
SiC	2700[a]	3.2	4.3	50	10^{-3}
TiC	3140	4.9	7.2	36	5×10^{-4}
WC	2777	15.8	5.2	84	

续表 19-1

材料	熔点 (℃)	密度 ($Mg \cdot m^{-3}$)	热膨胀系数 (K^{-1})×10^{-6}	热导率 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	电阻率 ($\Omega \cdot cm$)
Ag	960	10.5	19.1	425	1.6×10^{-6}
Al	660	2.7	23.5	238	2.7×10^{-6}
Cu	1083	9.0	16.6	379	1.7×10^{-6}
Fe	1535	7.9	12.1	78	10×10^{-6}
Mo	2615	10.2	5.1	137	6×10^{-6}
Nb	2467	8.6	7.2	54	16×10^{-6}
Ni	1455	8.9	13.3	89	7×10^{-6}
Ti	1677	4.5	8.9	22	54×10^{-6}
W	3387	19.3	4.5	174	5×10^{-6}

a:不熔化但是分解或气化。b:晶态 SiO_2,对于玻璃态 SiO_2,其值为 $0.5\times10^{-6}K^{-1}$。

可靠的连接技术给设计者和工程师提供了开发通过陶瓷与金属结合,来利用它们有用的甚至是相矛盾性质的器件。对于大多数的应用,陶瓷和金属间的连接必须是永久性的。例如人们每天都要遇到使用密封透明玻璃灯泡,其中充入惰性气体防止白炽灯中导电的钨丝由于氧化而立即损坏,还有火花塞金属电极与绝缘氧化铝基体的密封,牙齿中的金属填充物的密封,微电子电路与绝缘陶瓷基底的连接,用粘接剂修理珍贵的瓷器。在新兴的高技术领域,也有其需求,例如将耐热耐磨、耐腐蚀陶瓷应用到汽车和飞机发动机上,用生物相容的耐磨陶瓷做金属脊椎替代物的包层,引线与高温超导陶瓷材料的连接。

• p.264 •

可靠连接技术的可应用范围是很广的,许多技术已经得到了发展或被建议采用。这些技术的简单综述将在下一节中提出,随后将对三种重要工艺:即玻璃焊料焊接、钎焊和扩散焊的材料科学与工程方面诸因素进行详细讨论。

19.2 连接工艺综述

如表 19-2 所列,从原理或实践上说,有许多范围广泛的工艺可用于陶瓷材料的连接,但并没有所谓最佳工艺,每一种工艺都有它的优点和局限。

表 19-2 连接工艺及其特点(L:低;M:中;H:高)

工 艺	连 接			
	完 整	使用温度	真空密封	利 用
机械附着	L	L—H	L	H
粘 结	M	L	M	H
玻 璃 钵	H	M	H	H
钎 焊	H	H	H	H
扩散连接	H	H	H	L
熔化焊接	H	H	H	L

• p. 265 •

机械连接不能获得永久性连接结构，但是家用如生产放大镜和珠宝方面是较广泛的，而且有重要的技术作用。工程应用范围包括从使用挂钩和长锥来固定炉顶耐火材料，到把陶瓷固定到 NASA 航天飞机机翼的主边缘上。在热交换器和发动机上的应用进展不大。机械连接工艺，主要包括卡紧捆绑和热套是被设计工程师最早考虑到的。但是，机械连接通常对于必须密封的元件或互热循环条件下使用的工件是不适用的。对应于这类应用，连接处通常需要永久性的界面结合。

生产永久性连接结构方面最普遍的工艺可能是胶接，这是最广泛地被采用的家用技术，也给工业制造者提供了许多方便：它只要求小资本投入，可以很快地在室温或较低温度下完成。但是，连接件的使用温度一般也比较低：对于环氧化物和酚类粘接剂连接的使用温度限制在大约 150℃，聚酰亚胺和双马来树脂粘接剂则不超过 200—300℃。而且，粘接结合处对水分渗入是很敏感的，水分渗入会降低其界面结合。成功地连接金属的成熟工艺已经得到发展，但是应用粘接结合来连接陶瓷的工艺相比较开发得很少，且没有系统化，特别是关于较新的非氧化物陶瓷的连接工艺是很少的。

尽管由于对被连接材料的热膨胀系数匹配的需要而增加了诸多限制，熔焊一般来说是在金属-金属体系中进行永久性连接工艺中优先采用的方法。而且在玻璃-玻璃连接也已经采用了很长一段时间了。应用熔融焊接来连接陶瓷-陶瓷和陶瓷-金属系统则受到更多的限制，例如，陶瓷由于其耐热性而很难熔化，它们的熔点通常比金属高得多，有一些则在熔化之前就分解了。在实验室中已经进行了陶瓷-陶瓷、陶瓷-金属体系的熔焊研究，其技术还需被工业所接受，尽管与此不同的摩擦焊接最近受到了重视。在摩擦焊工艺中将一个高速旋转的金属工件的待结合面与一静止陶瓷用力压在一起，由此所产生的摩擦阻力将产生足够的热来熔化金属表面区域(Nicholas，1990)。

• p. 266 •

对于最普遍的应用，在工业中通常采用玻璃焊料焊和钎焊，这些工艺是可行的。它们都要依赖毛细流动保证产生连接，又都有由于工件与玻璃焊料或钎料过分的化学反应而使连接性能下降的趋势。一项与钎焊类似的方法是利用塑性好的金属做中间层来促进扩散结合，在一个高的亚固态温度下采用一定压力进行连接。

由这个简要的综述可以清楚地了解到在服役温度较高或环境具有腐蚀性的情况下，最受欢迎的连接工艺是玻璃焊，钎焊和扩散结合，下一节将讲述它们的原理和具体实施。首先，我们要注意到作为玻璃焊和钎焊基础的毛细现象所起的作用。

19.3 毛细现象

成功的完成玻璃焊和钎焊依靠的是焊料液体在工件表面流动，进入被连接工件之间的狭小的毛细管或缝隙中。液体必须是浸润的。要使浸润自然发生，要求释放出在界面形成时的净能，该能量取决于工件的相对大小和系统的界面能。对于一小滴静止的液体，当它处于固体的水平平面上，浸润角和界面能可以用杨氏方程来描述

$$\gamma_S = \gamma_L \cos\theta + \gamma_{SL} \qquad (19\text{-}1)$$

式中 γ 代表能量，量纲 $J \cdot m^{-2}$；下标 S 代表固体表面，L 代表液体表面，SL 代表固液界



图 19-1　测定接触角 θ 的座滴法草图

面，θ 为液滴边缘的接触角(图 19-1)。

如果 $\gamma_S > (\gamma_L + \gamma_{SL})$，液滴将完全润湿固体。它将完全在表面上铺展开。如果 $\gamma_S < (\gamma_L + \gamma_{SL})$ 但是 $\gamma_S > \gamma_{SL}$，液体将会部分浸润固体，接触角 θ 将小于 90°。为了使液体渗透到毛细狭缝中去，成功地进行玻璃焊和钎焊，最起码要做到使 $\theta < 90°$，使 θ 角小于大约 20 是比较合适的。对于一个惰性系统如果 θ 小于 90°，水平毛细管的渗透将是无限的，但对于竖直毛细管，渗透能力随 θ 角而逐渐变化。对于板与板之间的毛细管，由于板宽度很大，边缘效应可以被忽略。

$$P_v = \frac{2\gamma_L\cos\theta}{w\rho g} \tag{19-2}$$

其中 P_v 代表竖直渗透，w 代表毛细管宽度，ρ 为液体密度，g 代表重力加速度。在产生毛细连接过程中，需要渗透较快进行。对于一个水平毛细管，在经历时间 t 之后的渗透可以由下式计算：

$$P_H^2 = \frac{\gamma_L\cos\theta \cdot w \cdot t}{3\eta} \tag{19-3}$$

其中 η 是液体粘度。对于一个竖直毛细管，时间与渗透之间的依赖关系列更加复杂。

$$t = \frac{12\eta}{\rho^2 g^2 z^3}\left[-\rho g P_V w - 2\gamma_L\cos\theta\ln\left(1 - \frac{\rho g w P_v}{2\gamma_L\cos\theta}\right)\right] \tag{19-4}$$

甚至对非常宽的平板亦是如此。可以看到，方向性和液体粘度对连接处渗透的影响是很大的。在图 19-2 中可以看到方位效应对实验焊料和钎焊的渗透动力学的影响。类似的影响对于玻璃焊料也可以计算出来，但是达到特定的渗透所需要的时间很明显地大了几个数量级。

· p. 267 ·

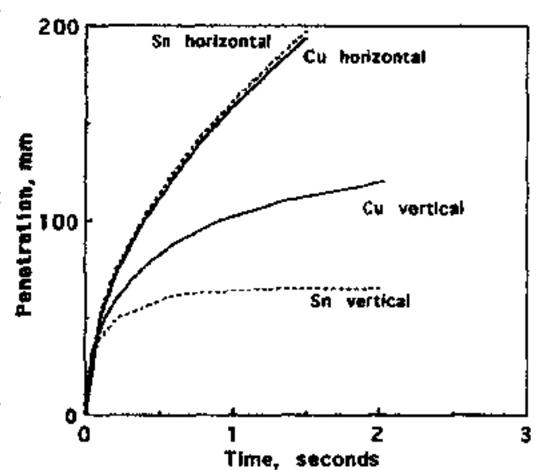


图 19-2　由完全润湿材料制成的 0.25mm 宽水平和竖直毛细管中铜和锡的预期渗入值与时间的关系

这些计算是针对理想系统的毛细渗透过程的，即没有化学反应发生，固体表面是绝对平滑的。实际的玻璃焊和钎焊系统是非常不同的。因此如果把熔化的钎料看作是有特征物理性质的简单液体的话，玻璃焊料焊则没有一个固定的熔化温度，而仅仅是在一定温度范围内液相量逐渐增加。所以玻璃焊并不是在过热很大的情况下进行，而是在对应于粘度大约为 $10\text{Ns}\cdot\text{m}^{-2}$ 的"工作"温度下进行(相比较，金属粘度一般是 10^{-2}—$10^{-3}\text{Ns}\cdot\text{m}^{-2}$，水的粘度是 $10^{-3}\text{Ns}\cdot\text{m}^{-2}$)，玻璃焊之后随温度的降低，粘度增加，玻璃变硬，此时粘度大约为 $10^7\text{Ns}\cdot\text{m}^{-2}$；当它成为固体"凝固"时，粘度大约为 $10^{11}\text{Ns}\cdot\text{m}^{-2}$。另一个在实际连接工艺中的复杂因素是钎焊和玻璃焊都不是化学惰性的，许多钎料用于陶瓷连接时都会考虑到与固体发生的化学反应，一般如果它们可以浸润就同时会发生反应。

19.4 玻璃焊料连接

玻璃焊料焊是一种很早就有的技术，可以在许多工业部门发现其大量的应月。尤其在电气工业方面应用更多，像生产灯泡、利用火花塞进行供电。更普遍的玻璃焊的应用例子有搪瓷施釉以及玻璃陶瓷、玻璃基复合材料的开发。

成功的玻璃焊取决于对其化学和物理作用进行充分的研究。在过去的 50 年中这类研究一直是科研工作深入的主题，这已经加强了我们对玻璃焊料焊原理和实践的理解。

19.4.1 原理

19.4.1.1 化学效应：润湿性和界面反应

成功的玻璃焊的首要条件是玻璃和工件之间的密切接触，即玻璃与工件之间电子结构的连续性而致使玻璃润湿工件。既然玻璃具有氧化物结构，那么如果工件表面也是氧化物的话，很容易获得电子结构连续介质区和低 γ_{SL} 值。当工件是氧化物陶瓷时属于这种情况，但如果工件是非氧化物陶瓷时情况比较复杂，将在后面讨论。对于金属工件时，对金属预氧化有利于连续区形成。无论怎样，重要的是产生连接的氧化薄膜。

• p. 268 •

如果制出合适的表面，γ_{SL} 将小于 γ_S，接触角 θ 将小 90°，这是根据杨氏公式在平衡情况下得到的。但在许多玻璃焊料-工件体系中会发生反应。例如，在界面上形成一种新相，或玻璃组元溶入固体工件中，这将导致能量释放，γ_{SL} 将有效地减小，数量上等于每单位面积界面所释放的能量。然而，随着反应的进行，释放率在减小：反应产物层变厚将产生更多的扩散障碍，当溶液浓度接近饱和时溶解或反应的驱动力减小。因此，就存在一个与时间有关的平衡能量的偏差(Pask 等，1974)。杨氏公式需要改写成

$$\gamma_S^{1)} = \gamma_L \cos\theta + \left[\gamma_{sl} + \frac{d(\Delta G_R/\mathrm{d}A)}{\mathrm{d}t}\right] \tag{19-5}$$

式中，ΔG_R 是反应自由能。

当处于非平衡条件下，化学反应有利于润湿和玻璃焊料的铺展，牢固的粘附是与稳定的界面化学相联系的。原则上说这意味着界面区必需被基体上的低价氧化物所饱和。当基体是金属时这一点尤其重要。Pask 在 1987 年所做的典型研究表明好的玻璃-金属连接是与“金属”氧化物和玻璃的结合分不开的。理论上这种氧化物层只需要单层分子厚，但实际上需要更厚一些的氧化物，因为很重要的一点是这种氧化物层不会完全溶解。如果氧化物层被溶解掉。界面上只有靠弱的范氏力结合，像图 19-3 所描述的那样，任何一种氧化物溶入玻璃中都会扩散并产生活度梯度，最初这种梯度会急剧增加，但随后随时间逐渐减少。氧化物溶

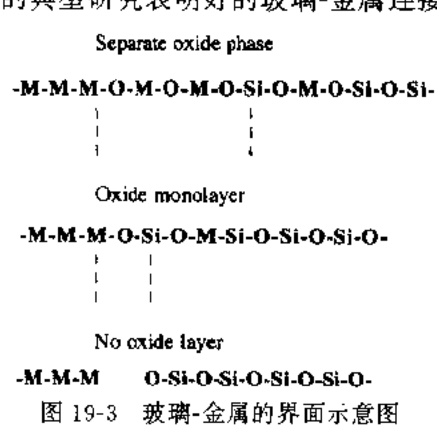


图 19-3 玻璃-金属的界面示意图

1) 原书有误，γ_L 应为 γ_S。——译者注

质的存在将影响到玻璃的热膨胀，但是更进一步的扩散将会产生薄层，因而，削弱了膨胀和应力梯度的有害作用。预氧化形成厚的可粘附氧化膜是很有好处的。这对产生较少溶质和膨胀梯度有好处。

19.4.1.2　物理因素

一些参考书提到当讨论溶解效应时一个重要的物理因素是热膨胀系数，如果要求玻璃焊料与基体连接处不能有过大的应变，那么不同工件之间具有尽量相匹配的膨胀系数是必要的。类似的，玻璃焊料和将与之相连接的工件之间的热胀系数相近也是必需的。最好使玻璃焊料层受到一个较小的压应力，因为处于压应力状态比受拉应力时有更大的强度。

· p. 269 ·

由于玻璃焊是在高温下进行的，所以要求在元件冷却的温度范围内都满足参数的匹配。这是一个非常必要的条件。因为在相当宽的温度范围内玻璃膨胀通常是非线性的，而陶瓷和金属的膨胀一般是线性变化的，这样可能会造成在加工温度和室温下热胀系数相匹配，而失效发生在某一中间温度。工件的破坏多是由于过分的残余应力造成的，所以玻璃的"凝固"温度和弹性模量 E 非常重要。既然玻璃的塑性可以忽略不计，那么残余力应力 σ_R 在温度 T 时可以用如下的公式描述：

$$\sigma_R = DE\int_{T}^{T_S} \Delta\alpha\Delta T \tag{19-6}$$

式中，T_S 是"凝固"温度，$\Delta\alpha$ 是热膨胀系数的差值，D 是一个设计敏感常数。然而，T_S 并不是一个固定值，对于一种特定的玻璃焊料，T_S 取决于它的热历史，并且会随界面反应而改变。另外，设计常数 D 会有显著的变化，所以对残余应力水平作简化的预测是不可能的。但是我们可以得到一些影响因素，例如工件表面结构和吸附行为。工件表面的严重粗糙会增加与玻璃焊料间的力学锁合作用，这种情况在如果界面结合是通过较弱的范德瓦尔斯力时对结合是很有好处的。与此相反，对气体的物理吸附是有害的，即降低 γ_S，又会阻止工件和玻璃焊料层之间的直接化学结合。

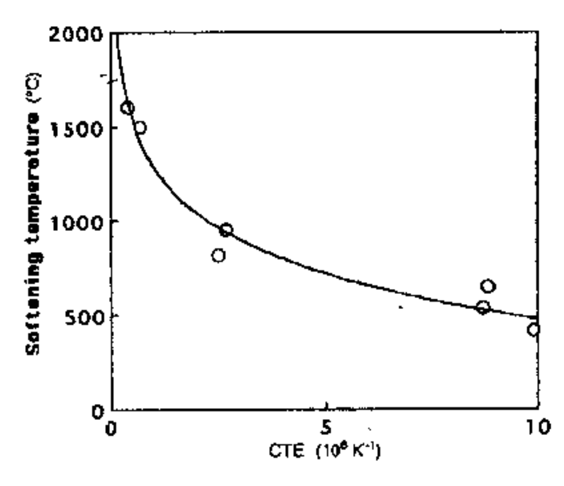


图 19-4　一些玻璃的耐火性和膨胀系数的对比。[数据取自 Holloway(1973)]

19.4.2　实际应用

19.4.2.1　材料选择

只要进行了合理的材料选择，利用玻璃焊料进行氧化物陶瓷之间的连接是相对简单的。对于玻璃焊料，使其具有与工件相匹配的热膨胀系数是必要的，而且要求玻璃焊料的凝固温度要高于在使用中所遇到的环境温度，尽管当连接层非常薄时这一要求可适当放松。对于热膨胀和耐火性的要求是相矛盾的，因为比较耐热的玻璃通常可膨胀性较小，由图 19-4 可以看出那些高膨胀性的

工件适用于相对较低的使用温度。

常有在玻璃工件和金属之间进行玻璃焊料连接，这就要求巧妙设计以克服膨胀系数间的失配。这种需求推动了低膨胀系数金属和合金的应用。当使用过程中不会发生氧化时可用钼或柯伐合金、因伐合金等。

· p. 270 ·

类似的，一类新型玻璃及玻璃陶瓷在过去的几十年中得到发展，同时使系数失配问题得到一定的缓解，方法是在高温下通过失透而产生互锁的晶态淀析物。这种两相材料的行为与块体陶瓷相近，特别值得注意的是对成分和热工艺进行优化可以得到近线性的热膨胀系数，这样可以与那些技术上重要的氧化物和金属匹配。

玻璃陶瓷比许多玻璃具有更高的热膨胀系数，工业生产上很重要的非氧化物陶瓷象 SiC，AlN，尤其是 Si_3N_4 的热膨胀系数很低，它们的热膨胀系数大约是 4.5 到 2.5×10^{-6} K^{-1}。这就使选择有相近热膨胀系数的玻璃焊料的问题容易解决一些。但是由于工件的较高的共价程度，使得难以在玻璃焊料-非氧化物界面形成一个电子连续介质区。所以较差的润湿和结合给制造者提出了难题。在解决这一难题的过程中有三种方法被采用并取得了一定的成功。

1)用一种可以在非氧化物陶瓷中自然生成连结相的玻璃。MgO-Al_2O_3-SiO_2 玻璃作 Si_3N_4 的玻璃焊料获得成功的应用。

2)用一种特殊的可与陶瓷形成化学相容的玻璃。例如硼硅酸盐玻璃可以用来在 AlN 上形成粘附层。

3)用一种可以与陶瓷发生化学反应的玻璃，如活性金属合金焊料那样。用 CaO-TiO_2-SiO_2 与 Si_3N_4 相结合，产生 TiN 结合层就是一例。

19.4.2.2 工件制备

用于玻璃焊的工件表面一般应该是平滑的。当利用粗糙表面的机械锁合作用实现结合时是个例外。表面应该没有碳氢化合物的杂质，也不允许任何可能吸附的气体。当玻璃焊料进入到毛细狭缝中时，相邻工件的表面应一致，在对接的情况下表面是平的，对于套筒式组件，要同心放置并使环形变化最小。

当陶瓷与金属连接时，通常要求对金属表面进行预氧化。有限厚度的氧化物是必要的，以使最终达到界面饱和和化学平衡，但氧化物必须与金属基板相粘附。总的来讲，在低温下长时间预氧化比在高温下快速氧化更合乎要求。在空气中将柯伐合金加热到 800℃，保持 30 分钟形成的氧化膜对于大多数玻璃焊工艺来说，其粘附性和厚度是足够的，在 900℃下形成的膜更厚但粘附不够好，而在 600℃下形成的膜又太薄。

19.5 钎　　焊

· p. 271 ·

许多陶瓷-金属体系是不润湿的，所以成功地进行钎焊要采取措施促使其浸润。可以通过提高 γ_S 值或降低 γ_{SL} 值来实现。实际中，第一种方法增加 γ_S 要利用金属涂层改变钎焊前陶瓷表面的基本化学性质。第二种方法是尽量不影响 γ_S 值的情况下减小 γ_{SL}，这就要求

在制造过程中使用与陶瓷发生化学反应的钎料。

19.5.1 钎焊之前的涂层

金属涂层,尤其是钛和镍,目前已经通过薄膜技术应用于许多钎焊前的陶瓷表面处理。这些技术包括物理、化学气相沉积,溅射、离子镀无电沉积和氢化物分解(最后一种工艺与反应金属钎焊有关,进一步的内容可参考 19.5.2.2 节)。这些工艺可以用来直接提供可润湿表面。面润湿的成功与否将取决于它们在钎料中的相对不溶性,或者相反,取决于在插入金属箔中发生的互扩散将产生可润湿的焊料组成。一个正在考虑的方案是进一步加强互扩散来获得过渡液相连接。这要求最初的互扩散引起金属箔表面熔化产生润湿的液相,最后随着进一步扩散使金属成分均质化时,这种液体重新固化。

用于促进陶瓷钎焊的最广泛的涂层方法是钼锰法。它最初是用来帮助含硅陶瓷的钎焊,例如低质量的氧化铝。继而这种工艺发展应用到高质量、低硅的一些氧化铝。这种工艺也可以应用到其它的氧化物陶瓷,并已经派生应用于非氧化物了。

钼锰工艺的许多方面被商业秘密所掩盖,其最佳条件因使用者而异,它反映了设备性能和基本材料科学的实验操作的差异。典型的工艺过程包括用钼、锰混合粉料和例如钙硅酸盐玻璃粉末涂覆在氧化铝陶瓷的表面,然后在氢气或氮气-氢气条件下加热到 1400—1500℃。

最原始、最简单的工艺是在硅质陶瓷表面用钼粉或钨粉涂刷,在氢气中烧成。锰的加入可以由于形成金属化陶瓷而提高连接强度。此后应用于高纯度氧化铝和其它氧化物陶瓷比较困难,直到发现了混入玻璃料的金属粉可以促进与陶瓷形成键合。

加入金属涂料中的玻璃添加物必须能与陶瓷以及金属粉末相结合,它们必须流动覆盖陶瓷表面,或者最好渗入晶界,以及流入金属粉末颗粒之间的毛细狭缝。同时满足这些不同的要求很困难,这里玻璃添加剂的组成非常重要。实验室研究表明含有锰硅酸盐、锰氧化铝硅酸盐,钙硅酸盐玻璃成分的金属化涂料具有强的粘接涂层,这些金属化涂料可渗入 Al_2O_3 晶界(Twentyman,1975)。与此相反,包含有钙铝酸盐玻璃的金属化涂料虽可以在氧化铝表面铺展开,但不能渗入晶界,因此相对差一些。

• p. 272 •

涂料中的每一种组元都有特定的作用。玻璃可以使陶瓷和金属组元之间相结合,锰和其它的辅助添加剂例如钛,可以形成氧化物促进玻璃的流动和结合,而钼颗粒可以保持不被氧化,在涂层的自由面形成金属层,最好它至少部分熔合在一起形成连续外壳。

为了使锰和钼更好发挥作用,要特别控制环境条件。在加热被金属化的部件时,通入的氢气或氮气-氢气的氧化能力必须加以控制以使锰被氧化,而钼不被氧化。反应

$$MoO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + Mo \tag{19-7}$$

必须是可发生的,面反应

$$MnO + H_2 \rightarrow H_2O + Mn \tag{19-8}$$

一定是不可发生的。MoO_2,MnO 和 H_2O 的热力学数据表明,如果 H_2O/H_2 比在 $4.3\times10^{-4}-2.67$ 之间,1400℃下钼将保持为金属,锰将会被氧化。气体的湿度水平由于其化学影响面变得很重要,不过气体的湿度可以用一个特征化的物理参数来表达:露点。即是指当水或冰的蒸汽压等于氢气中水蒸气分压时的温度。这样上面提到的比例相当于露点

为－30℃和＋90℃。

陶瓷金属化失败的主要原因是涂层较差的粘附性。通常是由于玻璃不能充分渗入晶界和由于金属颗粒在涂层表面不能充分偏析而使润湿变差，或者不能部分烧结形成连接外壳。要通过改进工艺参数改善弱的粘附性。如果是由于缺乏润湿性可以用镍或铜这样的金属在涂层上再镀一层来补救，一般这是比较慎重的措施。成功的涂层应该是可以采用助熔剂和气焊技术进行铜焊和钎焊的，通常是在惰性气体中加热焊料，或在真空环境中采用如 Ag-28%Cu 低共熔合金之类的贵金属合金。

钼锰工艺的成功使得开发的着重点集中于扩大其应用上(Reed 等，1966)。特别是，注意力集中到较低温度的玻璃熔接添加剂，在除氧化铝之外的高纯氧化物陶瓷上的应用，以及象氮化铝这样的非氧化物陶瓷金属化的可能性。目前已经取得了巨大的进步，并且成功地进行了示范。然而，这些并未导致广泛的商业应用，尽管含有铜、钼作为金属组元的氮化铝的金属化过程很快就会实现。

19.5.2 活性金属钎焊

19.5.2.1 *原理*

为了通过降低 γ_{SL} 值来改变陶瓷的润湿性，必须改变界面的化学性质。在制造工艺过程中应用活性金属钎焊时可以这样做(降低 γ_{SL} 值)。技术文献中有许多活性金属加到焊料合金中以促进润湿的论述，有证据表明添加铝、铬、钒、钛、锆和许多其它金属会产生好的效果。但实际上，大量活性金属钎焊至今仍被限制在以下范围：包括含钛的银-铜合金，铝及其合金，用于真空或低氧活度气氛环境的含铬的镍合金。这些活性组元促使反应产物层形成，反应层的横向生长决定了钎料前沿的扩展速度。这样液体的流动可以被慢固态扩散过程控制与方程(19-3)、(19-4)所描述的毛细管渗透和动力学没有直接的对应关系。

· p. 273 ·

由钛导致的润湿

如图 19-5 所示钛形成一系列的氧化物，其中 TiO 是钎焊制造者最感兴趣的。这种氧化物非常稳定而且表现出一些金属特性。尤其它是一种非化学计量化合物，它具有导电性，可以被铜或金这类钎焊金属所润湿(图 19-6)。了解在何种条件下如下反应能够进行是很有意思的：

$$Al_2O_3 + \underline{Ti} \rightarrow 3TiO + \underline{2Al} \tag{19-9}$$

如果假设产物是理想配比的氧化物(即化学计量氧化物)，那么反应自由能 ΔG_R 可由下式[1]计算：

$$\Delta G_R = 3\Delta G^0_{F(TiO)} - \Delta G^0_{F(Al_2O_3)} = -RT\ln\left\{\frac{{}_aTiO^3 \cdot {}_aAl^2}{{}_aTi^3 \cdot {}_aAl_2O_3}\right\}$$
$$= -RT\ln\left\{\frac{{}_aAl^2}{{}_aTi^3}\right\}^{1)} \tag{19-10}$$

· p. 274 ·

1) 公式(19-10)是错误的，应为 $\Delta G_R = 3\Delta G^0_{F(TiO)} - \Delta G^0_{F(Al_2O_3)} + RT\ln\left\{\frac{{}_aAl^2}{{}_aTi^3}\right\}$。—— 译者注

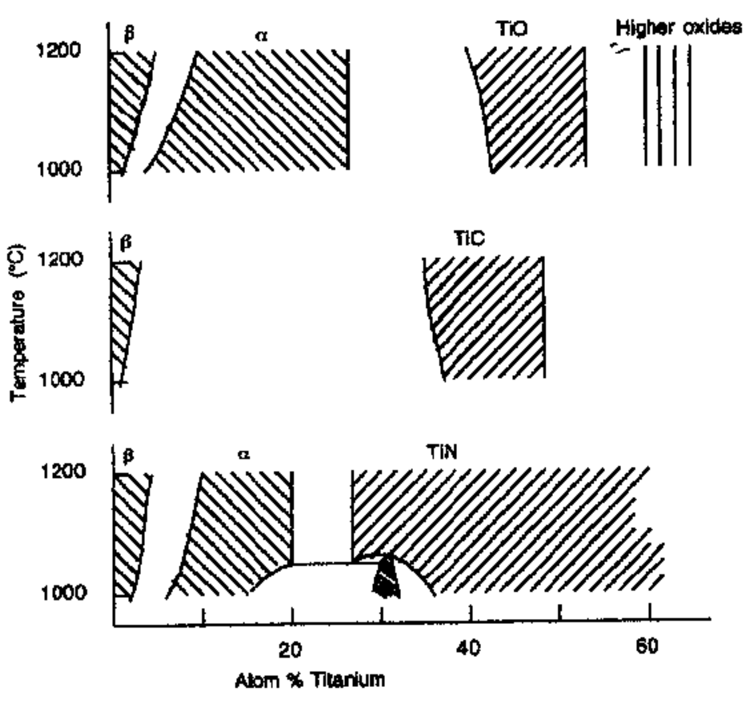


图 19-5　由 Ti 与 O_2,C 及 N_2 形成的相

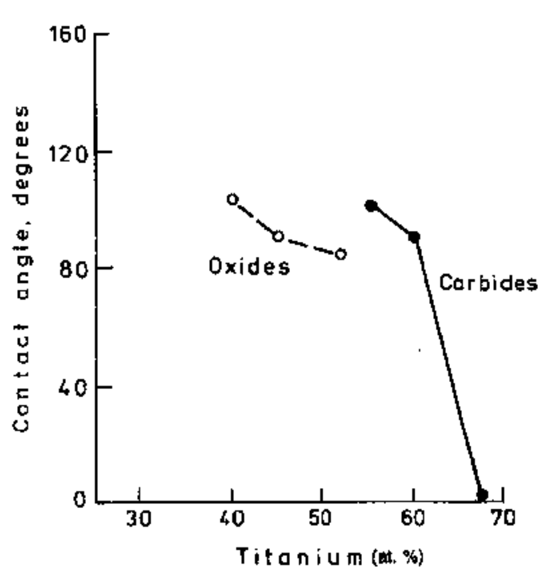


图 19-6　铜对钛的碳化物及氧化物的润湿性

各种组元的活度用角标"a"标明。假设氧化物的活度为 1,如果第二个括号里的活度比在 1400K 时低 4×10^{-4},那就会形成 TiO,如果比值升高(例如:如果钛被消耗使 Ti 下降而铝增加),焊料和陶瓷间的反应不会停止,但是 Ti_2O_3 和其它贫钛氧化物将产生,它们不被润湿。为保证这个括号里的活度比小于 4×10^{-4},铜钎料中必须包含多于 1%的钛。其它的溶质浓度也可比较高;至少需要 4%的金,对于镍至少要 10%(在 1800K 条件下)。这些预测与实际测定是一致的;需百分之几的钛就可以促使用铜润湿氧化铝,如果添加镍来促进润湿则需要多的量(Naidich,1981)。

然而,含有较大浓度的钛可以形成厚的反应产物层。理想的溶剂是钛在其中有非常高的活度系数(活度/浓度)以及低的溶解度这样就没有反应物的大量积累。这些预测已经被实验室研究所证实并应用于实践。钛在银中的溶解比铜要少,当用银铜溶剂代替铜时,促使氧化铝及其它氧化物润湿所需的钛的量可以减少。钛在锡和铟中的溶解度比较低,可以用铜锡或铜铟溶剂代替铜(Nicholas,1980)。

目前的文献只限于氧化铝的润湿性,用许多其它的陶瓷作基体也可观察到类似的影响。添加了钛的铜或银铜合金的焊料用于氧化锆、氧化镁、氧化硅和其它氧化陶瓷比较有

效(Naidich,1981)。尽管所涉及的有利反应不同,对于非氧化物陶瓷它们也是有效的。

碳和许多碳化物与含钛的焊料接触将导致 TiC 的形成,而且一般形成非化学计量的 TiC。钛与碳只形成一种化合物,但是它的计量范围很广:$TiC_{0.48}$在 1400K 下是稳定的(图 19-5)。而且,如果 C/Ti 比小于 0.65,非计量化合物可以被铜润湿(图 19-6),简单的热力学计算表明,即要促进碳润湿,也要使 $TiC_{0.65}$稳定,钛的浓度,在铜中是 8%。锡的加入可以减少促进碳润湿的钛的量至 1%,对于碳化物陶瓷也可以看到类似的效应。

钛也可以形成氮化物,TiN 有一个很宽的非计量化合物的范围,如图 19-5。目前还不知道是否这些非计量化合物可以像 TiC 和 TiO 更好地被润湿,但是氮化硅,氮化铝和其它的陶瓷的钎焊可以用含钛的料来完成(Nicholas,1990),因此其原理是一样的。

由其它活性金属导致的润湿

镍铬合金已经被用来对象氮化硅、碳化硅工程陶瓷进行钎焊以满足使用条件的需要。像金钯合金一样,镍铬焊料比银-铜共晶有更高的熔点和更好的抗氧化性。这些体系的实际润湿过程包括了陶瓷的熔解,以及铬起到减小溶解程度的有利作用。

做为含钛合金的竞争对手而被广泛采用的是铝,它可以使多种陶瓷在大约 900℃、技术真空以上条件下润湿。实际上用氧化物、碳化物、氮化物基体作座滴实验可以观察到同样的门槛温度,这种共通性并不是因为热力学数据的一些显著的吻合,是因为较低温度下的润湿受到熔融铝表面上较坚韧的氧化薄膜的阻碍。热或力的搅动将引起薄膜破裂,但环境中氧的活性足以立即使其愈合。因此实验室研究表明在 700℃下如果真空度从 10^{-5}提高到 10^{-7}mbar,那么铝液滴可以润湿氧化铝(Chatain.,1988)。降低润湿温度的技术过程包括用含硅合金以提高液体流动性,或者加镁,可通过蒸发破坏氧化物表面。更简单的方法是在工件之间放入铝料箔,然后施加压力破坏其氧化物等。

为什么熔融的铝可以润湿陶瓷还不太清楚,简单的解释可能是靠不住的。氮化铝远比氮化硅稳定所以可以推测氮化硅的润湿如果不是由于氧化铝的形成所引起的,至少也伴随有氮化铝的形成。这种观点持续了一段时间,因为表征所形成的薄的反应产物层是很困难的。最终,TEM 研究表明该产物层是 Sialon 和无定形的铝-硅-氧化合物。(Ning,1987)。很清楚反应过程受到金属表面的氧化铝薄膜存在的影响。对于铝促进润湿行为的理解,是一个仍需做许多研究的课题。

19.5.2.2 实际应用

大量含钛和一些商业上可得到的材料的活性焊料的特征润湿行为已列于表 19-3。特别值得注意的是成分为 Ag-27Cu-2Ti 和 Ag-24Cu-15In-1.5Ti 的材料,可以用浇铸和加工制造板材或线材,或通过快速凝固工艺直接从熔体状态制成薄板。Ag-28Cu 低共熔合金的熔化温度是 780℃,活性钎料的使用温度相对较低,对于 Ag-27Cu-2Ti 是 820—860℃,对 Ag-27Cu-15In-1.5Ti 是 750—800℃。

表 19-3 一些活性金属焊料

合金	温度	
	固相线	液相线
Ag-4Ti	970	970
Ag-35Cu-1.5Ti	770	810
Ag-27Cu-3Ti	780	805
Ag-27Cu-2Ti	780	795
Ag-1In-1Ti	950	960
Ag-20Cu-5Ir-3Ti	730	760
Ag-23Cu-15In-1.5Ti	605	715

• p. 276 •

这两种焊料的商用成份部分地反映了市场的狭小，但也是这些焊料成功地用于碳、碳化物，包括 SiC、氧化物如 Al_2O_3，ZrO_2 和 BeO，以及氮化物包括 AlN 和 Si_3N_4，而且具有良好的润湿性的证明。对工艺参数的重视是取得成功的重要因素(Mizuhara 等人，1989)。很明显，对每种应用都需要对工艺参数进行优化，但是程序是共同的。

装配

由于活性料具有较慢的铺展速率，把它们放置在长的毛细狭缝的一端然后依靠流动产生连接是不现实的。一般采用的措施是预置一个金属箔或使用较短的毛细狭缝。

表面处理

清理陶瓷和金属元件的表面通常对于成功可靠地完成钎焊是必要的。有足够的证据表明表面粗糙度影响润湿性，对于大多数系统是降低其润湿性，但对很好的润湿体系可能对润湿性会有所提高。陶瓷表面通常要研磨以适合对尺寸和平整度的工程要求，尽管研磨可以产生理想的粗糙度。但必须要注意由此引发微裂纹，这样会降低连接件的强度。对于硅质氧化物，这些微裂纹可以通过在高温下空气中焙烧而愈合。

环境

在进行钎焊时所处的环境不应与陶瓷竞争活性组元，因为这种消耗会减小或破坏钎料的有效性。实际上，在抽真空的炉子中进行的钎焊要求压力要小于 10^{-3}mbar，最好小于 10^{-4}mbar。这个钎焊门槛值受多种因素影响，这些因素包括要焊接的表面面积，炉体体积，泄漏速率和抽真空速率。泄漏密封度是最重要的，因为即使是总压相同，对于一个密封度不高的炉子其氧、氮分压会大大高于那些密封度高的炉子。

可以使用气体环境，而且必须与传输带工艺一同使用。通常需要用弱还原气氛，而不是名义上的惰性气体，因为一种高纯气体的氧气活度一般会超过普通真空下的氧气活度。另外需要注意的是当采用活性金属合金时，氮气不属于惰性气体。

热循环

• p. 277 •

这可以被制造者精确控制，因此特别注意它的最优化条件。活性金属焊料一般是以低共熔点溶剂为基础，但它本身不是低共熔化合物，所以要注意避免偏析效应。一般的措施是以 $10K \cdot min^{-1}$升温缓慢加热，在达到低于合金固相线的某一温度时停止加热使整个工件获得均匀的温度。随后进行更缓慢地加热，大约是 $3K \cdot min^{-1}$，穿过固-液区达到熔焊温度，在这一温度下保温时间相对长一些，10－30min，这是考虑到焊料的铺展缓慢速度。

钛氢化物涂层

这种方法尽管是一种涂层工艺，但也可以看作另一种活性金属钎焊。它是把钛预置到陶瓷表面，而不是通过迁移手段。氢化物的用法是将它与一种不稳定的粘合剂涂敷在陶瓷表面，采用传统的通常是银-铜低共熔体系钎焊，然后把热循环改为通过一个慢的斜道或放入一个范围在 350－500℃的真空炉，这期间氢化物分解，沉积一层薄的钛层。

19.6 扩散连接

扩散连结是一种固态连接工艺，连接面的接触最初是通过在高的亚固态温度下施加

压力，然后通过扩散来生长和增大接触面过程生长以降低体系的表面能来实现的。在一些体系中接触即可结合，但是在一些其它的体系中需要第二步通过接触界面的互扩散才可以形成永久性结合。工件可以通过直接的扩散相结合或在它们之间插入金属箔结合，后一种工艺形成的连接结构类似于通过钎焊形成的结构。扩散结合工艺的典型条件总结于表 19-4 中。

表 19-4　用于扩散连接陶瓷的一般工艺参数范围

工艺参数	范围
压力	10－100MPa
时间	100－10000S
温度	0.70－0.98T_m^a
表面粗糙度	$R_a<1.5\mu m$
环境	真空，压力$<10^{-4}$mbar，惰性气体，杂质<50ppm

a T_m 是以开氏温标为单位的熔点，对于不同材料的连接，T_m 是针对熔点低的材料。

19.6.1　原理和工艺参数

19.6.1.1　物理因素

扩散连接的基本驱动力是使接触体的表面能达到最小，当扩散连接形成界面时，其释放的能量是

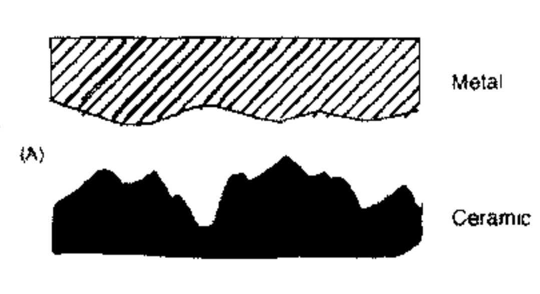
$$W_{ad}=\gamma_{s_1}+\gamma_{s_2}-\gamma_{s_1s_2}$$

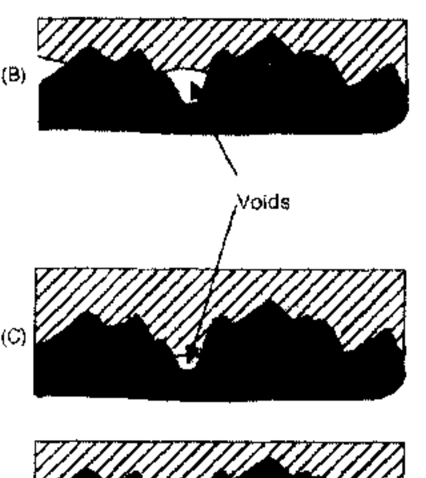
其中 S_1 和 S_2 代表两种固体，S_1S_2 代表它们的界面。但是支配这一能量释放过程的机理是相当复杂的。

图 19-7 形象、系统的描述了对于与一个刚性陶瓷扩散结合的金属中间层或工件，增加接触和结合的几个阶段。Wallach 和他的合作者们(Derby 和 Wallach，1984) 做了一些权威性的工作，模拟了对同种金属工件的接触增加有贡献的七种过程：(1)塑性屈服改变接触粗糙度；(2)基于某一表面源的表面扩散；(3)某一表面源的体扩散；(4)气相输运；(5)界面源的晶界扩散；(6)界面源的体扩散；(7)幂函数规律蠕变。

• p. 278 •

其中每一种机理的重要性都随着材料和结合条件的改变而改变，但是它们应该和陶瓷-陶瓷的接合有对应关系。假设机理(5)可以定义为界面扩散，并假设界面的微结构不随反应产物层的生长而改变，那么这些机理也和金属-陶瓷的连接相对应。这些机理间的互相联系可以立即确定一系列影响扩散连接难易程度的工艺参数。它们包括温度、时间、





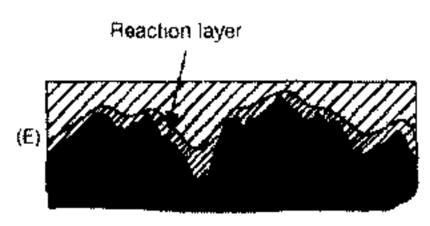


图 19-7　陶瓷-金属扩散连接过程的变化示意图。高温和加压增加了接触面，见(B)，(C)和(D)。实现接触后，穿过界面可以发生键合(D)，而且键合常常与反应产物的生长有关(E)。图中上面的相为金属

压力、表面抛光以及环境。当利用金属中间层来促进连接时，该金属中间层的中间层厚度，屈服应力，晶粒尺寸和化学性质都非常重要。所有这些参数，以及表面清洁度（模型中为绝对平整）在实际中都是很重要的。

温度

扩散和蠕变过程在温度低于 $0.5T_m$ 时是进行得很慢的，T_m 代表以 K 为单位的熔点。一般很少在 $0.7T_m$ 以下通过扩散结合使陶瓷-陶瓷，陶瓷-金属之间相连接。这样铜、镍与氧化铝扩散结合的阈值分别是 675℃和 900℃，一旦超过这些阈温度，结合强度会很快提高，这种升温效应和一些体系的特定生长过程的主要影响因素相关，例如，在促进铝-氧化铝结合时促进金属中的晶界扩散(Derby，1987)。

时间

· p. 279 ·

在扩散结合过程中，时间这个参数出现在描述扩散、蠕变和可操作的气相输运过程的关系中。但这些关系式的指数项范围很宽，因此制造者无需在操作时进行精确的时间控制。陶瓷部件通常必须比较慢地加热或冷却以避免热冲击，所以一般操作要在结合温度处保温几分钟甚至几小时。

压力

这个参数对于决定粗糙表面之间的最初接触是很重要的。扩散连接通常要求接近净尺寸成型过程，因此直接施加使工件之间结合的压力要保持在较低水平以避免工件的宏观变形。当采用金属中间层促进结合时，施加压力是一种比较标准的操作，它可以保证中间层很快与工件表面的轮廓相符合，并降低扩散接触所需的时间。但是有效压力是有上限的。如果直接加到扩散结合工件上的压力非常大，陶瓷表面和亚表面的裂纹会从那些粗糙接触点产生，当采用金属中间层时，较高压力会使挤出的材料形成焊瘤。

表面研磨

表面研磨的两个具有重要实际意义的方面，是粗糙度和平整度。采用机械工艺完成所要求的表面抛光，又不使陶瓷工件产生微裂纹是很重要的。理论上说光滑平整的表面最容易结合，像研磨、磨光这样的表面抛光工艺通常可以得到平滑的陶瓷表面，除了少量残留的小坑外。对于有玻璃粘结相的陶瓷，残留的小坑可以通过研磨后高温下焙烧来消除。

与陶瓷相结合的金属工件的表面通常要用机械精加工甚至磨光。当工件直接结合时，连接表面的平整是很重要的，它可以使完成结合的过程中宏观变形减小。如果采用金属中间层促进扩散结合，它们的表面通常要磨蚀以产生新鲜清洁的表面，而不采用抛光。

环境

到目前为止，对于扩散结合所采用的环境的系统研究还很少，陶瓷-陶瓷的连接可以在惰性气氛甚至在空气中就可进行，但与金属工件或金属中间层的连接通常要求采用惰性气氛或真空条件。实际上，真空环境是最好的选择，由此界面孔隙的愈合不会受吸附气体的阻碍。

· p. 280 ·

19.6.1.2 化学因素

很少有扩散结合模型考虑到发生在不同材料界面的化学变化，尽管这些变化对连接

件性质的影响是显著的。在钎焊和玻璃焊的情况下，界面的化学变化导致反应产物层形成，产物层的生长最初对连接强度的影响有利的，但最终的结果是不利的。进行钎焊或玻璃焊时经常有意地使用化学活性体系，这在扩散结合中却不常用。然而，会发生一些化学反应起重要作用的情况。已经观察到了三类这样的反应。

溶解过程

氧化物和其它的陶瓷在纯金属中溶解存在热力学上的驱动力，这在氧化铝与铌于高温高真空中结合时已经观察到，在冷却过程中发现金属内部产生氧化铝析出。这种溶解过程可以解释为什么氧化物与铂系金属会有好的结合(Bailey，1980)。至于为什么这种溶解过程会是有利的尚不清楚，但是已经可以把它与在玻璃-金属连接过程中认为是很重要的界面能的降低联系起来。

界面反应

直到最近，在用金属-陶瓷反应促进扩散结合的原理方面才做了少许系统性的工作，而把反应效应分类是不可靠的。在镍铬合金与氮化硅的扩散结合时会形成铬的氮化物的界面反应产物层，但铬的主要好处是可以防止有害的脆性硅化镍形成。

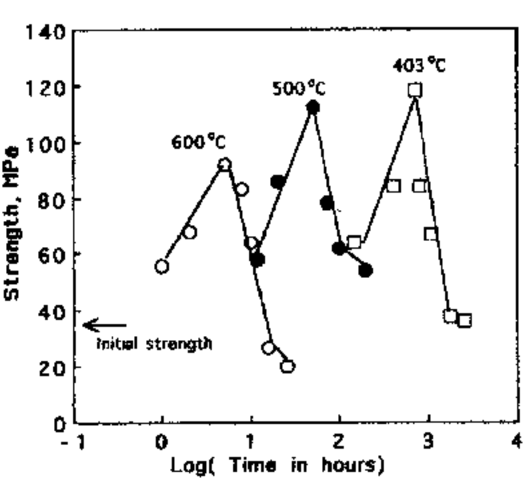


图 19-8 后续热处理对氧化铝与 Al-4.5Mg 合金扩散连接强度的影响

这些反应是发生在结合界面形成之后。这样，微结构的调整可以作为独立的后续工艺步骤，图 19-8 显示了后续加工热处理对于氧化铝和 Al-45Mg 合金的连接强度的影响，它们可以反应形成氧化铝-氧化镁尖晶石，其影响最初是有利的但是最终是有害的。最佳热处理时间随温度而变化，而温度则由镁在铝中的扩散活化能确定。这个图还说明必须要注意到在较高使用温度下反应产物层继续生长可能产生的影响。当采用金属中间层连接金属工件和陶瓷时，要考虑到金属-金属间的反应，在钢与氧化铝之间用铝中间层连接时，已发现脆性中间金属层的生长会限制连接强度。

• p. 281 •

由环境诱发的反应

氧化环境可以提高金属与氧化物陶瓷形成的界面强度，这种影响可以用来促进很宽范围体系的连接(de Bruin 等，1972)。最初认为复杂氧化物如尖晶石的形成可以使界面桥接促进结合。但最近更多的工作表明至少对铜-氧化铝体系(Ambrose 等，1993)和铌-氧化铝体系(Ruhle 等，1987)这是不必要的。

19.6.2 实际应用

到目前为止用扩散结合连接陶瓷的工业应用相当有限，但是有一些操作是可以确定的。

试样装配

当采用金属中间层时，装配操作通常与在钎焊的操作中所用的方法相同，在大多数情

况下，采用单轴压力，在中间层变形的时候必须注意保持连接件上下一致。不过热等静压在技术上允许大批量生产小元件的方法，越来越引起人们的兴趣。

材料

工件的材料通常是由最后的应用所决定的，但到目前为止常用像氧化铝或石英这样的氧化物陶瓷和具有相匹配的热膨胀系数的金属，如铌、钛和某些含铁合金。

中间层材料几乎都是面心立方金属：铝、钎焊、金、镍和银。在应用合金方面的实验室成果还没有转化到生产中，尽管对于包层薄板的近商品化的研究受到注意。例如用铝硅镁焊料合金包层铝薄板的应用(Yamada 等，1989)。这会使相对较厚的中间层，在通过选择在铝和焊料的熔点之间的温度下用较低的压力连接的方法制备出来。

表面处理

对于清洁和相对平滑的基本要求与钎焊类似。然而，要更加注意确保工件表面的平整度，因为大的界面空洞会在扩散结合中留下来，不能愈合。即使在采用中间层时，也必须要注意保证其平整度，如果最终中间层厚度的变化超过 10%，将导致不可靠的连接强度，而且在高压下使用时陶瓷工件会损坏。

压力

实际中用的压力通常是相对较高的，在结合温度下施加压力以保证工件和金属中间层有较快的良好接触。

环境

• p. 282 •

比较合适的环境是真空或高纯度惰性气氛，目前还没有出现采用还原气氛大规模生产的情况。同样地，目前采用氧化环境使金属中间层形成复杂氧化物结合还只限于实验室研究。

热循环

当采用铝中间层促进结合时，一般的操作要在较高温度下，根据 0.88－0.93T_m 的规则是 550－600℃。当采用其它的中间层如金或镍，要用相对较低的温度，典型值在 0.7－0.85T_m 范围内，但有时候对设备能力的考虑要超过对采用最佳材料操作的考虑。

像钎焊一样，要使升温、降温速率较慢以避免对陶瓷的热冲击，通常要在连接温度保温 10－100min。这样导致扩散结合元件的生产较慢，因为目前还没有传送带炉投入使用。

19.7 接头设计

陶瓷-陶瓷和陶瓷-金属接头的整体结构是由部件的形状和功能决定的，反过来，连接工艺对它也会有一些限制。

19.7.1 玻璃焊料连接

玻璃焊料连接的陶瓷-陶瓷接头一般具有简单的对接或套管的形状，但是解决通常存在的陶瓷-金属体系热膨胀系数失配的问题，需要相当高的技术。工件之间应变的差异不超过 0.05%时不会有大的问题。但是如果应变为 0.1%或更多时，即使当元件很小时也难以匹配。

玻璃焊料连接的接头可以设计成玻璃中匹配的或应力平衡的连接形式，也可以是应力非平衡但玻璃中为压应力的形式或所谓 Housekeeper 设计。制备第一种类型的接头需要选择具有相近热膨胀系数的材料。原则上说可以有各种形式封接方式可以使用，但实际上它们经常是对称连接的，这种封接的一个例子是把供电用柯伐引线封装在一个氧化铝或玻璃陶瓷套筒中。

不匹配的压应力封接的设计几乎是相同的，高热膨胀系数的工件作为套筒以使玻璃焊料层处于压应力状态。这种类型通常用于封装供电导线。最广泛被认可的不匹配封接设计，是 Housekeeper 的系统设计(1923)。最初的工作是玻璃工件与具有高膨胀系数(大约 $16\times10^{-6}K^{-1}$)的铜的连接设计。如图 19-9 所示，采用一端薄边的铜管直接和玻璃管封接的连接是有效的，铜的延展性可以承受热胀系数失配引起的应变，而不产生过分大的应力。目前这种技术已成功地用于其它的金属-玻璃连接。

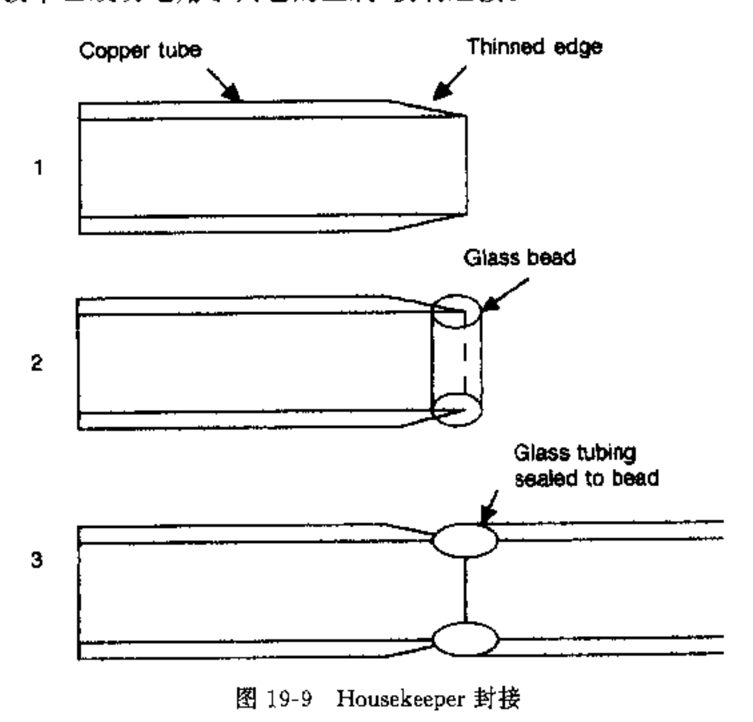


图 19-9 Housekeeper 封接

19.7.2 钎焊接头

• p. 283 •

当接头设计受到工件形状和构造的限制时，制造者可以通过选择连接材料来控制，如果陶瓷表面是用金属涂层的，可以采用传统的钎焊，而设计则取决于大量的毛细流动。其中典型的是套管接头，但一般仍采用具有低屈服应力的薄的金属外部套筒以减小收缩应力(这时陶瓷内部受到的应力在套筒长度范围内是压应力，在套筒边缘处将产生拉伸剪应力)。

目前存在的更多挑战的是采用活性金属焊料封接的设计。一些可能的解决方法系统地列在图 19-10，可以分为以下三个标题来描述。

压力接头

这种设计采用收缩大于陶瓷的金属外部套管。一个例子如图 19-10(a)所示，连接处陶瓷是锥形的，金属的末端的圆锥的边缘如刀刃一般。这种设计至少有三种优点。反应金

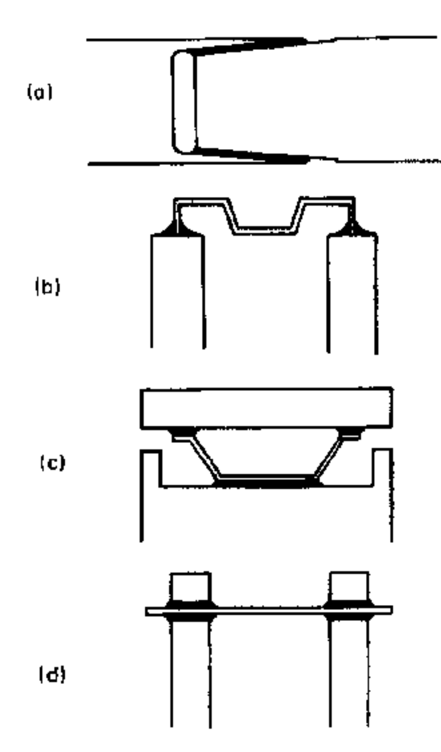


图 19-10　活性金属连接头的几种设计

属焊料箔可以很容易地放到金属凹口内，施加小的力使陶瓷进入到金属凹口内可以保证有牢固的连接，凹口逐渐变薄可以在陶瓷中产生一个较缓的压应力梯度。

柔性接头

这种设计可以用一个薄的金属帽和一个厚壁的陶瓷管钎焊的例子说明，如图 19-10b。由于金属帽很薄和它的韧性使失配的压缩应变在不致于在钎焊区产生严重的扭曲和应力的情况下得到调节。这种类型设计一个最新改进应用是将一个陶瓷帽和汽车发动机的镍合金挺柱钎焊起来，如图 19-10c (Bucklow 等人，1992)。一种更明显的改进是利用中间层连接，例如氮化硅/焊料/钼/焊料/铸铁。这种顺序是有利的，因为氮化硅和钼的热膨胀系数相近使最大压应变区转到了延性相对较好的钼/焊料/铸铁连接端。

• p. 284 •

平衡连接

当将金属端帽钎焊到陶瓷管时，用如图19-10d的方法对称地在工件金属片的另一面也焊上陶瓷管是可行的。平衡块的作用是增加结合区，改变金属中的应力分布以减小从帽边缘开始出现的可能发生的脱皮。

19.7.3　扩散焊接头

现在还没有足以应用于工业生产中的陶瓷扩散连接的系列设计。总的来说，设计通常是模仿那些有附加限制的钎焊接头，即要求连接表面在连接时处于压应力状态，因此更希望使用对接形式。一些实验工作者和制造者用金属中间层促进扩散连接时使用了与活性金属钎焊相似的设计。用这种方法已将石英玻璃窗和钢法兰盘通过锥形套筒接头连接在一起。许多工作者都重视插入钼中间层以形成柔性连接(后面将评论有关通过退火消除应力的有效性以探索优化这种连接的性能)。最终发现，平衡连接设计在制造下面部件时是非常好的方法，即加速器组件，其中包括相交叉的氧化铝环和钛环，两种环之间用铝箔层进行连接(Joy，1987)。

19.8　接头评价和性能

• p. 285 •

在陶瓷界面的结构、化学性质、能量方面有相当多在科学上引人关注的地方，而且它们随着仪器原子尺度分辨率发展面增长。对制造者和使用者具有意义的陶瓷接头的性能与使用性能有关，且通常采用诸如气密性、绝缘性、强度或韧性的形式来表征。

密封度是直接和技术相关的一个性能，它对于诸如观察舱和电极通道这样的真空组件是非常必要的性能参数，而且它作为一种表征连接是否良好也是恰当的。一个不密实的

玻璃焊料接头是很弱的，但用金属中间层进行扩散结合连接时不会发生这种情况。

一个泄漏，也就是一个连续的非结合区贯穿焊接处。孤立的非结合区不会被探测到，但它们会影响电绝缘性。这个参数对高压元件是头等重要的，但是可以利用存在漏隙时的电绝缘击穿来进行内部结构观察。

陶瓷连接最具体而精确的表征，是强度或韧性或二者兼而有之。要获得相应的具体信息不是一件很简单的事情，它导致了近几年开发先进技术的计划。

19.8.1 强度和韧性测量技术

起初用测量破坏载荷作为评价陶瓷连接力学性能的标准，之后采用强度，现在改为用测量断裂韧性来评价。强度测量一般比较简单，而且给出了测试样品的直接特性表征。但它对微裂纹和小到 1—10μm 的非结合区等缺陷的存在很敏感。改变这些缺陷的分布，例如改变样品的尺寸，将会影响到强度值。相比较而言，断裂韧性测量是考虑到缺陷影响的一种力学性能测量，所以正逐步成为表征力学行为的参数(Elssner，1989)。目前，许多力学性能数据是产生于以下四种测试技术之一的。

剪切测试

通过剪切来分离工件所需的载荷可通过测量不同形状的连接件来获得。其中的一些如图 19-11 所示。虽然屈服失效载荷可以将一组特定样品的行为进行分类，但在夹持过程中要很小心，以保证连接处的应力是纯剪应力。

• p. 286 •

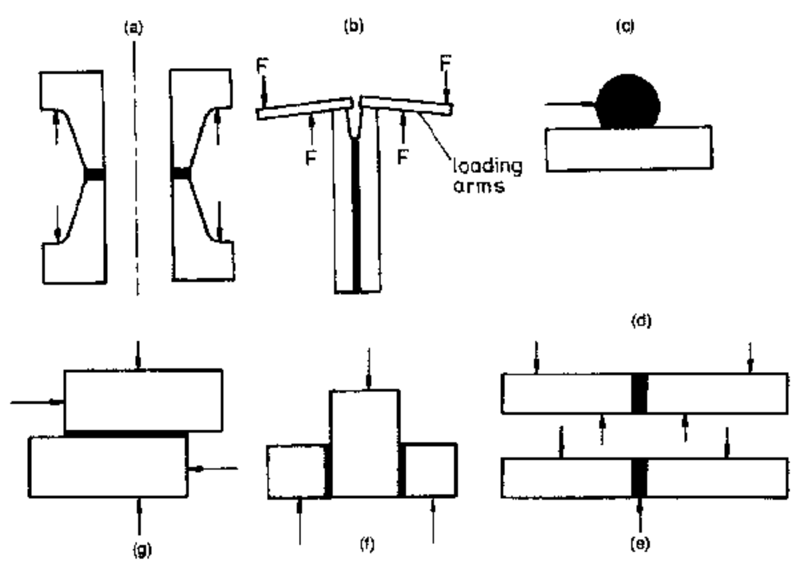


图 19-11　一些强度和韧性测试样品的形状。左上起顺时针，ASTM 测试片(a)，双悬臂梁弯曲测试(b)，“推出”测试(c)，四点(d)或三点(e)弯曲测试，推剪测试(f)，双高剪切测试(g)

拉伸测试

相类似的一族试验曾用来评价连接处拉伸强度。这种方法后来被修改成了 ASTM 标准(ASTMF19-64)，如图 19-11 所示。这种方法被设计用来评价在氧化铝、钼、锰表面涂层钎焊后的连接强度和密封度。至此以后这种试验广泛地用于评价用活性金属钎焊和用金属中间层进行扩散结合的陶瓷连接强度。在一些工作中，它也可以用来评价将管状金属插

入到陶瓷之间的连接。到目前为止，测试应用主要还是限于氧化铝陶瓷，因为最初就是为其所设计的。

弯曲测试

在室温和高温下三点弯曲和四点弯曲测试都可用于评价陶瓷-陶瓷和陶瓷-金属连接强度。它的标准和陶瓷-金属样品在位伸实验中的标准相类似，但通常实验用的样品是有长方形截面的对称样品。连接是处于样品的中间，样品的典型尺寸是 50mm×6mm×3mm。特别要注意的是要处理好试件的受拉表面，这通常是从较大的连接部件上制成试验样品工艺的一部分。

这些实验使弯曲拉伸强度可以通过失效载荷和试件尺寸计算出来。因为试验试件比较小，通常把一根连接样品做成一批试条，用统计分析方法表征力学性能，例如韦伯模数的偏差。

切口弯曲测试

预制切口或裂纹的三点或四点弯曲测试可以得到断裂能、平面应变断裂韧性值。经受弯曲实验的切口样品的载荷-位移曲线可以用来测量在陶瓷-金属界面上的单一尖锐裂纹扩展所需的能量，还可以由此导出 G 的值.G 是最初发生灾难性破坏所需做的功，量纲 $J \cdot m^{-2}$。界面上的这个能量值与块体陶瓷的 G 值相比用以作为表征连接质量的参数。

这些试验可以用来推导 K_{IC}和 K_C 值，块体陶瓷的断裂阻力和陶瓷界面的断裂阻力，量纲是 $MPa \cdot m^{1/2}$，由失效载荷和样品尺寸通过修正函数所决定。而修正函数则取决于受人工制造的缺陷和试件的几何形状。最难确定的一项是扩展裂纹最初的长度，随着研究发展现在可以用双悬臂梁法来测量得到平面应变断裂韧性值，而不需要裂纹长度数据(Moorhead 和 Becher，1987)。

· p. 287 ·

推出测试

虽然这并不是接头强度的测试试验，许多工作者测量活性金属钎焊陶瓷时把图 19-1 所示的推出试验作为一种半经验的测试方法。金属-陶瓷界面的拉伸强度可以由接触区面积、液滴几何形状，和施加于非润湿液滴面导致失效的载荷决定。

19.8.2 强度和韧性

钎焊或扩散结合连接陶瓷的强度测量值，强烈地依赖于所采用的试验类型和应力作用的面积。弯曲试验、推出试验大约有几个平方毫米的应力区。对于高完整性的连接，其典型屈服拉伸强度有 300—800MPa。比较而言，在 ASTM 测试中，应力区面积超过 $100mm^2$ 时，拉伸强度值在 50—100MPa 之间已说明试件有高质量的连接了。相类似的，剪切试验的强度值也很低，因为应力区大约有 $50mm^2$。

韧性和断裂能的值甚至更小，对于高完整度的连接，典型值是 1—10MPa · $m^{1/2}$和 50—20J · m^{-2}，不同工件材料的比较列在图 19-12 中。这些值可以

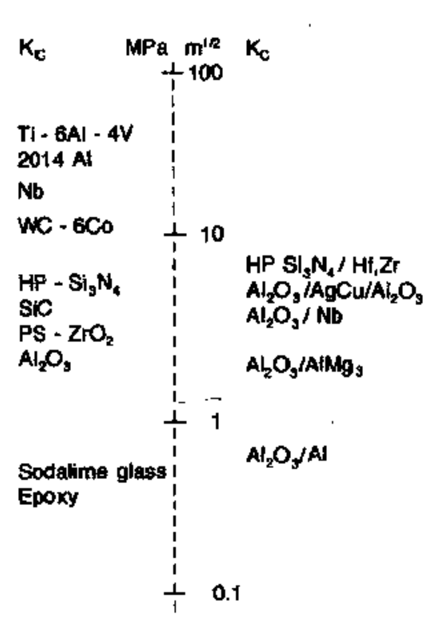


图 19-12 一些块体陶瓷和陶瓷-金属接头结构的韧性比较

由优化连接得到，但报道的大多数力学性能和较差的连接有关，这些报道也成了优化连接工艺的一部分。

玻璃焊料连接对强度和韧性的要求是一般的，尽管对于如结构氮化硅工件的连接是例外的，其通常是通过特定的试验进行检验。相比较而言，强度测试可以广泛用于优化钎焊或扩散连接使用的材料和所选择的工艺参数。这些数据已成为早期评论优化连接工艺的基础。它们之间的关系可以参照三个例子。

界面反应

• p. 288 •

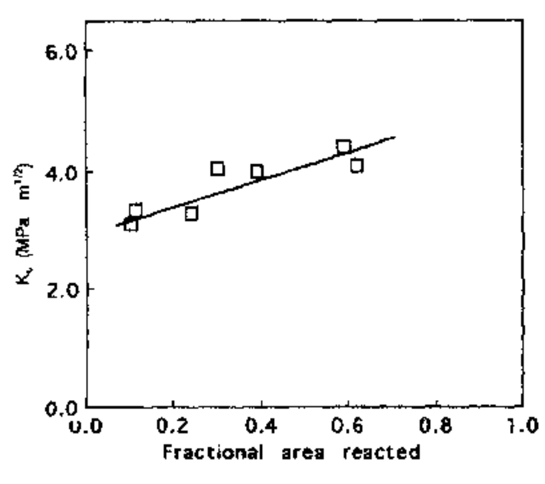


图 19-13 反应面积对活性钎焊氧化铝焊接头韧性的影响(Cho 和 Yu，1992)

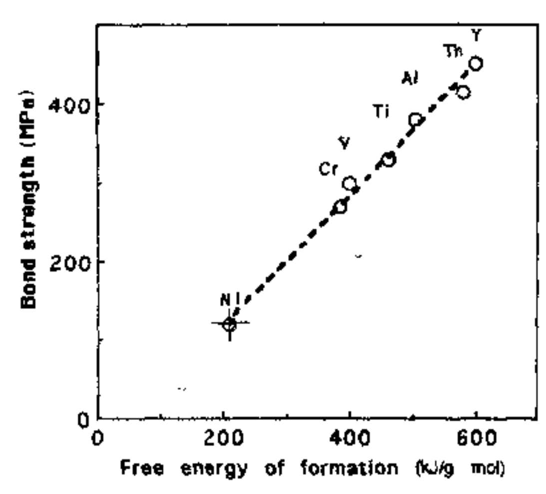


图 19-14 氧化铝表面与镍—活性金属合金座滴界面的最大强度(Crispin 和 Nicholas，1976)

有大量的证据表明陶瓷-金属界面反应产物的形核、生长最初可以促进其强度、韧性提高。其对陶瓷活性金属钎焊方面的影响显示在图19-13中(Cho 和 Yu，1992)。这种效应是可认可的，可与是玻璃-金属界面的反应接近平衡时对连接的完整性会有好的作用相联系。强化和韧化会继续直到界面完全转化为止，之后强度、韧性会由于体积应变失配而降低。这样界面强度存在一个峰值，这个峰值和焊料体系的化学活性有关，如图 19-14 所示。

由这些微结构效应，可以得出反应组分的浓度、连接温度、连接时间等这些工艺参数会影响到连接的力学性能。

使用温度

许多强度试验是在室温条件下进行的，但对结构陶瓷所设计的使用条件和高温有关。这样的条件对于钎焊和扩散连接中用到的金属影响很大，但实验中可以通过调节连接厚度来控制金属软化，因为连接厚度对屈服是有一定限制作用的。事实上，连接强度可以保持到高温，而且可以在合适的使用温度下提高强度，原因是焊接之后降温过程产生

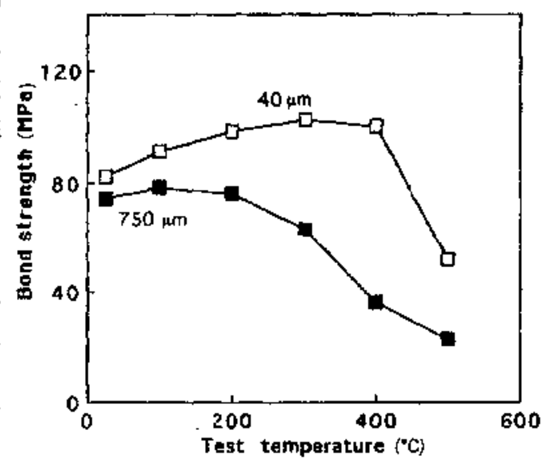


图 19-15 测试温度和焊缝厚度对铝焊接的氧化铝 ASTM 测试样品强度的影响(Iseki 和 Nicholas，1979)

的应力得到松弛。这些效应对连接强度影响的一个例子见图 19-15,图中也有连接厚度对它的影响。

失配收缩

• p. 289 •

需要进行连接的陶瓷、金属工件的收缩特性不同将会影响到接头强度。最初控制这些影响的方法是考虑如何设计连接,但一些工作者采用同一设计,对整个材料组合来证明这个问题的重要性的。如图 19-16 所示,连接强度随收缩特性失配的增大而逐渐下降,陶瓷-金属界面应力变大。可以通过低温退火来降低应力,并且使强度值大幅度地提高,如图 19-17 所示。但是,提高退火温度,由于在冷却过程收缩失配应变增加而使强度再度下降。

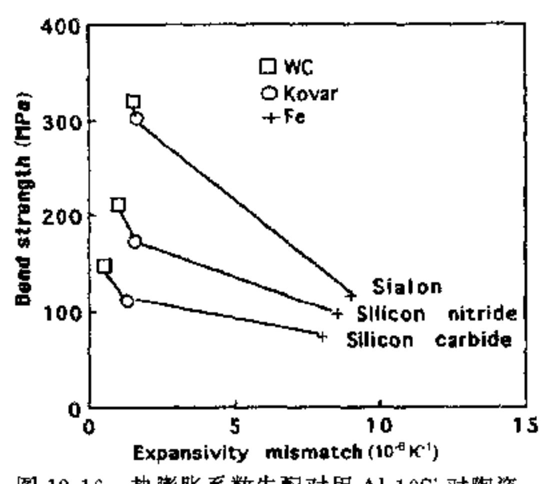


图 19-16 热膨胀系数失配对用 Al-10Si 对陶瓷扩散连接强度的影响(Yamada 等,1989)

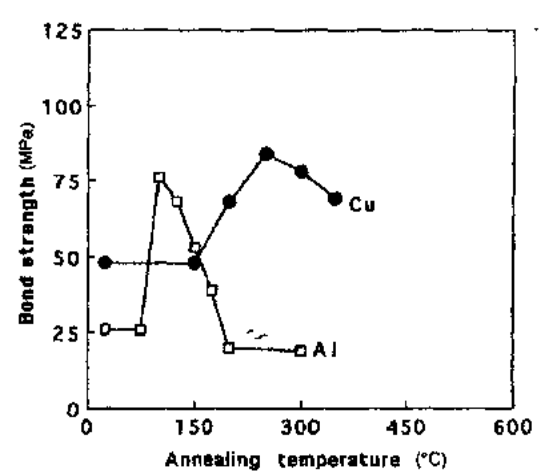


图 19-17 退火处理对用铝或铜作中间层扩散连结的氧化铝拉伸强度的影响

19.8.3 无损检测

• p. 290 •

虽然通过高强度、韧性的测量可获得接头的力学性能,但它也破坏了接头。所以需要用到无损检测技术。渗漏检测也是一种无损检测技术,但这一术语通常指超声和磁场检测以及 X 射线照相术。与金属有几毫米裂纹相比,陶瓷的临界裂纹尺寸通常小于 100μm。因此,这种对缺口的敏感性使这些无损检测技术在陶瓷界面研究方面面临严峻挑战。这些挑战已被提出来,一些技术大有希望。较引人注目的有超声检测,X 射线照相术和温度记录法。超声波的频率、速度、衰减,透射和反射会受显微结构的影响。但超声波的应用存在固有的局限性。陶瓷中小于 100μm 的裂纹需要 100—200MHz 的超声,由于它很快会衰减,所以只有靠近表面的缺陷才能被发现。对用于检测小裂纹的高频率的需要导致了对扫描声学显微镜的兴趣,它能产生微结构的超声图象。其中有些应用是非常成功的,氧化铝和碳化硅 5mm 深度处小于 100μm 的缺陷也可以检测到。然而,该设备在界面表征中的应用仍处于发展阶段。

在使用 X 射线照相术也遇到了相似的困难。如果可以方便地确定缺陷的位置而且它们吸收系数的差别是明显的话,远小于 100μm 的裂纹也可以被检测到。但是,界面裂纹和

未接合区很薄，因而吸收的变化很小。对二维缺陷的检测也还是个难题。

缺陷的厚度在应用脉冲视频温度记录法时并不是主要的困难。因为该技术的实质是样品的一个表面受短时间的热量，像氙灯的闪光，测量在另一个表面的温度变化。任何在两个表面之间的孤立的缺陷都将降低热扩散速度和影响温度变化，产生局部的扰动。但连续的连接、较好的界面只是改变背景的变化状态。该技术具有很大的潜力，已被应用于扩散焊接陶瓷，但高的投资费用仍是个问题。

需要时，必须证明这些无损评估方法在表征陶瓷-陶瓷或陶瓷-金属部件的连接特征时是有用的，而对陶瓷连接的其它方面还有更多的工作需要做。

19.9 参考文献

Ambrose, J. C., Perkins, R., Airey, R., Nicholas, M. G. (1993), in: *Designing Ceramic I/Interfaces II: Understanding and Tailoring Interfaces for Coating, Composite and Joining Applications:* Peteves, S. D. (Ed.). Luxembourg: Commission of the European Communities, pp. 295–303.

Bailey, F. P. (1980), *Solid-State Metal-Ceramic Reaction Bonding: Some Applications and Properties in Energy and Ceramics:* Vincensini, P. (Ed.). New York: Elsevier.

De Bruin, H. J., Moodie, A. F., Warble, C. E. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 909–918.

Bucklow, I. A., Dunkerton, S. B., Hall, W. G., Chardon, B. (1992), in: *Proc 43th Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines:* Carlsson, R., Johansson, T., Kahlman, L. (Eds.). New York: Elsevier, pp. 324–332.

Chatain, D., Coudurier, L., Eustathopoulos, N. (1988), *Rev. Phys. Appl. 23*, 1055–1064.

Cho, H. C., Yu, J. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 797–802.

Crispin, R. M., Nicholas, M. G. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 17–21.

Derby, B., Wallach, E. R. (1984), *Met. Sci. 18*, 427–432.

Derby, B. (1987), *Mater. Sci. Res. 21*, 319–329.

Elssner, G. (1989), in: *Designing Interfaces for Technological Applications, Ceramic–Ceramic and Ceramic–Metal Joining:* Peteves, S. D. (Ed.). New York: Elsevier.

Holloway, D. G. (1973), *The Physical Properties of Glass*. London: Wykeham Publications.

Housekeeper, W. G. (1923), *J. Am. Inst. Electron. Eng. 42*, 870–876.

Iseki, T., Nicholas, M. G. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 687–692.

Joy, T. (1987), in: *Proc. 5th Int. Conf. on High Technology Joining, BABS/TW1, Paper 23*. Cambridge: The Welding Institute.

Mizuhara, H., Heubel, E., Oyama, T. (1989), *Ceram. Bull. 68*, 1591–1600.

Moorhead, A. J., Becher, P. F. (1987), *Weld. J. 66*, 265–335.

Naidich, Y. V. (1981), *Prog. Surf. Membrane Sci. 14*, 354–485.

Nicholas, E. D. (1990), in: *Encyclopedia of Materials Science*, 2nd Suppl. Vol. Oxford: Pergamon Press, pp. 915–923.

Nicholas, M. G., Valentine, T. M., Waite, M. J. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 2197–2206.

Nicholas, M. G., Mortimer, D. A., Jones, L. M., Crispin, R. M. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 2679–2689.

Ning, X. S., Suganuma, K., Morita, M., Okamoto, T. (1987), *Phil. Mag. Lett. 55*, 93–97.

Pask, J. A., Askay, L. A., Hoge, C. E. (1974), *J. Phys. Chem. 12*, 1178–1183.

Pask, J. A. (1987), *Ceram. Bull. 68*, 1587–1593.

Reed, L., Wade, W., Vogel, S., McRae, R., Barnes, C. (1966), *Metallurgical Research and Development for Ceramic Electron Devices, AD636950*. Washington, DC: Clearing House for Federal Scientific and Technical Information.

Reynolds, W. N., Wells, G. M. (1989), *Br. J. Nondestructive Testing 26*, 40.

Rühle, M., Backhaus-Ricoult, M., Burger, K., Mader, W. (1987), *Mater. Sci. Res. 21*, 395–306.

Twentyman, M. E. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 765–799.

Yamada, T., Yokoi, K., Kohno, A. (1989), in: *Joining Ceramics, Glass and Metal:* Kraft, W. (Ed.). Oberursel, Germany: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, pp. 147–153.

一般阅读资料

Carlsson, R., Johansson, T., Kahlman, L. (Eds.) (1992), *Ceramic Materials and Components for Engines*. London: Elsevier Applied Science.

Loehman, R. E., Johnson, S. M., Moorhead, A. J. (Eds.) (1989), "Structural Ceramic Joining", *Ceram. Eng. Sci. Proc. 10*. Westerville, OH: American Ceramics Society.

Mizuhara, H., Mally, K. (1985), "Ceramic-to-Metal Joining with Active Brazing Filler Metal", *Weld. J. (Miami) 64*, 27–33.

Naidich, J. V. (1981), "The Wettability of Solids by Liquid Metals", *Prog. Surf. Membrane Sci. 14*, 354–485.

Nicholas, M. G. (Ed.) (1990), *Joining of Ceramics*. London: Chapman & Hall.

Pask, J. A. (1987), "From Technology to the Science of Glass/Metal and Ceramic/Metal Sealing", *Ceram. Bull. 66*, 1587–1593.

Pauling, L. (1960), *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca, NY: Cornell University Press.

Peteves, S. D. (Ed.) (1989), *Designing Interfaces for Technological Applications: Ceramic–Ceramic and Ceramic–Metal Joining*. London: Elsevier Applied Science.

Schwartz, M. M. (1994), *Brazing*. London: Chapman & Hall.

Twentyman, M. E. (1975), "High Temperature Metallising", *J. Mater. Sci. 10*, 765–799.

20 梯度功能材料

Toshio Hirai
Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan
（潘 伟 译 樊启晟 校）

目 录

符号和缩语表

c	体积分数
d	FGM 层的厚度
E	杨氏模量
f,f_i,f_o	成分,内部和外表面的成分
$f(z)$	成分分布函数
G	剪切模量
K	体模量
K_{eff}	有效热传导
n	受成分分布曲线连续控制的参数
p	压力
Q	Seebeck 系数
q	样品中的热流

r, r_i, r_o	半径,内/外半径
T	温度
T_i, T_o	圆柱体的内/外温度
T_b, T_s	上/下表面温度
t	基体材料的厚度
x	离界面或表面的相对距离
z, z_i, z_o	无量纲的厚度,内/外表面
Z	热电品质因数
$\alpha, \alpha_i, \alpha_o$	热膨胀系数,圆柱体的内/外表面的热膨胀系数
κ	热导率
ν	泊松比
ρ	电阻率
σ	应力
ARE	活化反应蒸发
BMA	苯甲基丙烯酸酯
CGL	成分梯度层
CIP	冷等静压
CPU	中央处理器
CVD	化学气相沉积
CVI	化学气相渗入
DC	直流电
EB	电子束
f. c. c.	面心立方
FGM	梯度功能材料
GI	梯度指数
HAP	羟基磷灰石
HCD	中空阴极放电
h. c. p.	密排六方
HIP	热等静压
HP	热压
HYDECS	混合能量直接转化系统
IC	积分电路
MMA	甲基丙烯酸酯
MMH	单甲基联氨(肼)
NFGM	非梯度功能的材料
NTO	氮的四氧化物
PMMA	聚甲基丙烯酸酯

PSZ	部分稳定氧化锆
PVD	物理气相沉积
PZT	$Pb(Zr,Ti)O_3$
RI	放射性同位素
RT	室温
SHS	自蔓延高温合成
SS	不锈钢
YSZ	氧化钇稳定氧化锆

· p. 297 ·

20.1 前　　言

近年来,材料的使用环境越来越苛刻了。传统的材料不能经受现代科技中所要面对的恶劣条件。科学技术的进一步发展极大地依赖于新材料的开发使其能够承受由于技术进步而产生的严峻的使用要求。

开发新材料大致有两种办法,一种办法是研制完全不同于现有材料的新材料。另一种办法是开发已有材料的新功能。复合材料的研究同时属于以上两种情况。与今天的科技所需性能相一致的多种新的复合材料早已经生产出来了。

对工业材料的一般要求是材料性能的均一性。这就是说,在工业应用中,要求材料每一部分的性能都表现出均一性来。对传统复合材料的均一性要求也不例外。在过去,复合材料的研究成果绝大部分都在于怎样才能把分散体均一地混入基体。因而,从宏观上来看,即使是复合材料也被认为是均一的、各向同性的,因为这些材料中机械性能以及其它性能都证明是均一的,如图 20-1(a)所示。

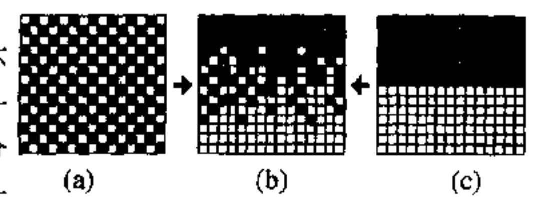


图 20-1　传统复合材料和梯度功能材料:(a)均一复合材料,(b)梯度功能材料,和(c)涂覆或连接型复合材料

另一方面,在给定的材料里设计出两种不同功能的研究也在进行着。这种材料是非均一的复合材料。它们在不同的表面或不同的部分有不同的材料特性。一个例子就是为了改善一种材料的表面特性而涂覆或焊接上另一种材料。然而,这种不均一的复合材料中有一明显的分界,如图 20-1(c)所示。分界面上材料的机械、物理和化学性能的不连续使它常常表现出各种不期望的性质来。例如由于热应力而使界面分离。

由于以上原因,设计一种新材料,消除叠层材料中的宏观界面的计划正在试验中(Niino 等人,1987)。也就是,合成一种非均一的复合材料,其机械,物理和化学特性是连续变化的,没有突变点。这种材料被称作梯度功能材料(functional gradient materials,FGM)(Hirai 等人,1987;Koizumi,1993),如图 20-1(b)所示(另一个可代替的名字是功能级配材料)。

20.2　复合物及梯度功能材料

20.2.1　纳米复合材料

· p. 298 ·

一般的复合材料是由基体 A 和一种分散体 B 组成的,A 和 B 两者都是"物质"。这种复合材料是通过 A 与 B 混和或连接来制备的(Hirai,1984;Hirai 和 Goto,1986),它们被称为连接相(phase-joined)复合材料。在连接相复合材料中,如玻璃纤维增强塑料、碳纤维增强塑料和陶瓷晶须补强陶瓷等,分散体 B 的颗粒尺寸是微米量级的。这种结合表示为:物体(基体)+物体(分散体:μm),这种精细复合材料的设计服从于混和物的规律。

近年来，许多研究中开始制备含有尺度为几个纳米至几十个纳米超微细分散体的复合材料，这些复合材料被称为纳米复合材料(Roy，1986；Hirai 和 Sasaki，1991a)。

就像许多其它已知的复合材料一样，纳米复合材料中分散体 B 也被认为是一种“物质”，这种复合表示为：物体(基质)＋物质(分散体：nm)。当分散体的尺寸达纳米量级时，分散工艺将变得很难控制。因此，纳米复合材料不能简单地通过上述的连接相办法制备。为了制备纳米复合材料，运用了一种称为分相(原位)的方法(Hirai，1984；Hirai 和 Goto，1986)。在这种方法中，处理既包含 A 相又包含 B 相的初始材料，使之产生分相。分相后，纳米复合材料就制得了。这种情况下，分散相 B 的尺寸是纳米量级的。

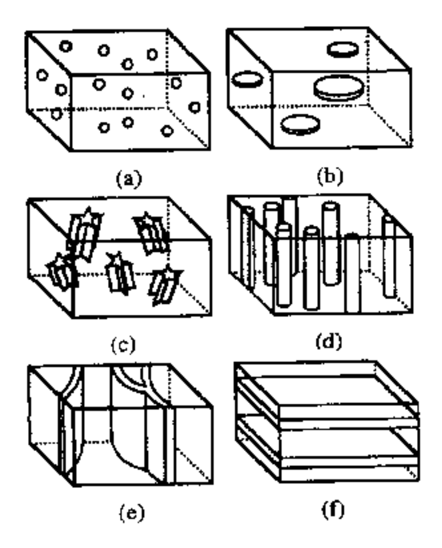


图 20-2　CVD 纳米复合材料的纳米结构，A-B，其中 A 和 B 分别代表基体和分散物：(a)球形颗粒分散：SiC-C，Si_3N_4-C，Si_3N_4-TiN，BN-TiN，BN-Si_3N_4，AlN-Al_2O_3；(b)圆片状颗粒分散：C-SiC，$YBa_2Cu_3O_y$-Y_2O_3；(c)棒状颗粒分散：BN(非晶相)-BN(六方)；(d)纤维分散：Si_3N_4-TiN，SiC-TiC，$YBa_2Cu_3O_y$-CuO，$YBa_2Cu_3O_y$-$Y_2Cu_2O_5$，(e)薄片层分散：C-SiC，$YBaCu_2O_y$(c 轴)-$YBaCu_3O_y$(a 轴)；(f)薄板：Si_3N_4-BN (Hirai，1993)

有几种方法适合于纳米复合材料的原位制备，包括 CVD、PVD、溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法、共晶反应、部分结晶、晶界反应及热分解等。CVD 方法中，通过共沉积，也就是用几种不同的气体源同时沉积，可以得到薄膜状或板状纳米复合材料(Hirai 和 Goto，1988)。图 20-2 描绘了由 CVD 方法制备的板状或薄膜状纳米复合材料几种典型的纳米结构。图中，分散

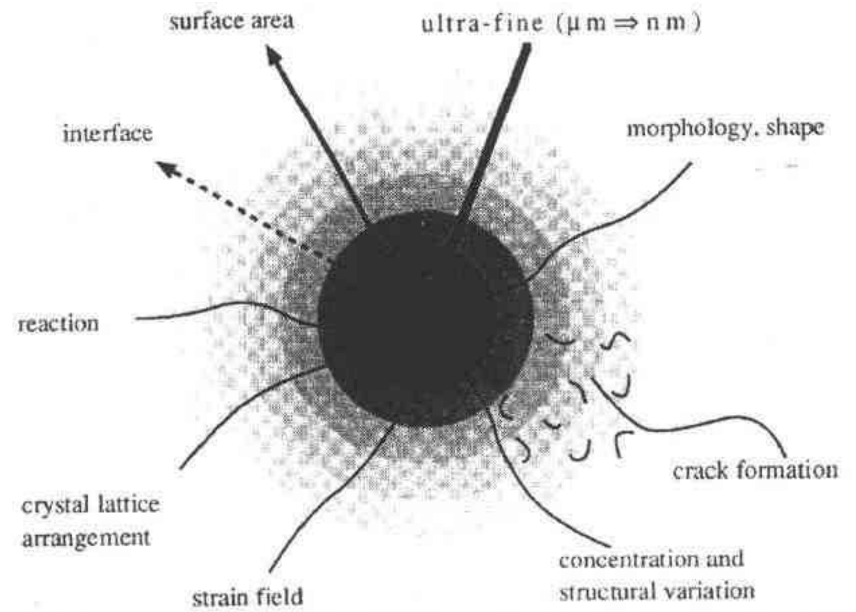


图 20-3　减小分散相尺寸对复合材料结构特性的影响。当分散相的尺寸由微米降到纳米时，分散相的总表面积(界面面积)增加。这影响着基体和分散相之间的化学反应以及纳米复合材料的性能。在纳米复合材料中相对于粗粒分散相来说，分散相的形态及形状、基体和分散相间的晶体点阵分布和分散相的浓度与结构的变化可能成为影响性能的重要因素。在超细分散相附近的应变场和裂纹形成与微米复合材料中的情况不一样

体的尺寸由几个纳米至几十纳米不等。可以通过改变气体源或 CVD 条件得到这些纳米结构。纳米复合材料可以具有非常不一般的材料特性，由于分散体的尺寸极细小，这些特性很难用一般混和物的规律来解释(Hirai 和 Sasaki，1991a；Newnham，1986)。图 20-3 说明了由于分散体尺寸减小而带来的影响。

• p. 299 •

以后还要提到，由 CVD 方法制备的 FGM 同样有相似的纳米结构。控制这种结构将会强烈地影响所得到的 FGM 的性能。

20.2.2 精细复合材料

一些研究开始发展新的复合材料，其出发点与前面所描述的"物质＋物质"的结合不同。其重点是通过基元复合而不是物质复合来制备复合材料。在这种情况下，分散体不再一定是固相，实际上，它们可由表 20-1 中所列的各种"元素"构成。合成公式可表示为：物质(基体)＋元素(分散体)。某些复合材料中包含具有堆垛层错、晶格缺陷、晶界或纳米空位等的分散体。

表 20-1 制备精细复合材料时考虑到的特性(Hiral 和 Sasaki，1991a)

分散体基元	例子
形态	球，棒，纤维，板，薄板
态	固态，气孔，液态
晶体结构	结晶态，涡旋层状，无定形态
分布	均匀，连续
晶界	匹配，反应，完整

• p. 300 •

当分散体和基体是相同的材料时，通过设计具有与基体不同的晶体结构或结晶方向的分散体，可以得到一种独特的复合材料。在以上情况下，这些复合材料仍被看作是由"基元"而不是"材料"分散体所组成的。它们经常被称为"精细复合材料"以与那些一般的复合材料相区别。

精细复合材料的例子是在一块材料内部的不同部分有不同结晶形态的 FGM，比如从晶体结构渐变为非晶。另外一个例子是一块材料内部具有不同的晶体取向。在晶体结构中含有空位以增加抗热冲击性的 FGM 就是基于精细复合材料的概念而制备的。

20.2.3 梯度功能材料

有两种方法可以制备 FGM，如图20-1所示。第一种方法是消除叠层状复合材料的边界[由(c)到(b)]，所以也就消除了边界处物性的不连续性。第二种方法是在一个均一材料中形成分散体的不均匀分布(由(a)到(b))，因此在材料内部形成了多样的功能。图 20-4 表示了 FGM 的结构。梯度不仅可以沿着材料的厚度方向，也可以沿着宽度方向配置。

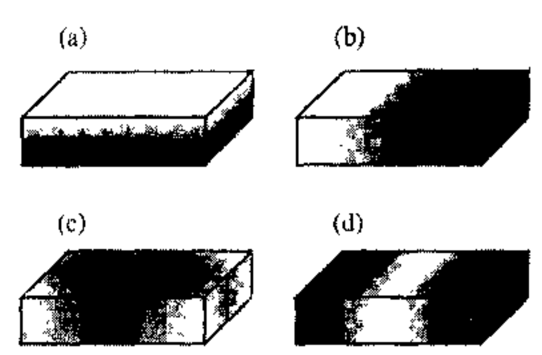


图 20-4 FGMs 的结构变化：(a)在厚度方向，(b)在宽度方向，(c)圆柱状，(d)由中心向两边

在一般的 FGM 中，分散体所占的比例连续地变化。但也可以制备另一种 FGM。它被设计成从表面 X 到表面 Y 连续地改换表 20-1 中所列的基元。举例如

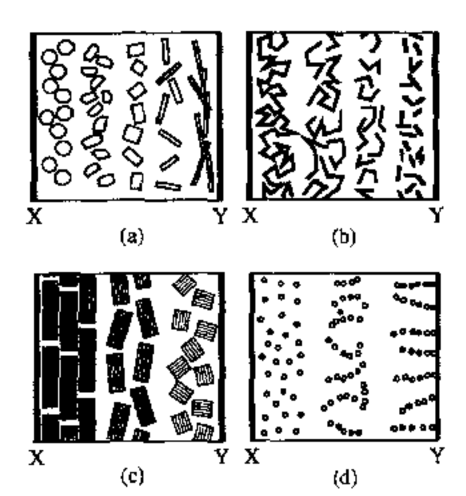


图 20-5 用精细复合材料概念设计 FGMs：(a)连续改变分散体的形态，(b)连续改变分散体的状态，(c)连续改变分散体的晶体结构，(d)连续改变分散体的分布形式(Hirai，1993)

图 20-5 所示。后面还将进一步说明。

20.2.3.1 连续改变分散体的形态

球形和纤维状的分散体分别分布在 X 和 Y 表面，其形状逐渐地改变(图 20-5a)。在一块材料里，分散体将由球形转变到纤维状。这样，在 X 表面可以得到高的杨氏模量和高韧性，同时在 Y 表面得到高的强度。如果 Y 表面换成加有片层状分散体的复合材料，它成为具有滑润性的材料。如在树木和竹子等中观察到的植物体系中常具有这类结构。

• p. 301 •

20.2.3.2 连续改变状态

通过在 Y 表面引入小的气孔可以形成 X 表面致密而 Y 表面多孔的材料。生物活性材料是它的一个例子。其优点在于 X 表面有足够的强度可以用作结构材料，而 Y 表面具有对生物材料来说十分必要的好的相容性。这些气孔常常表现出优良的热应力松弛性能，这种特性可用来设计出独特的极有趣味的 FGM。当 PSZ 隔热涂层由电子束 PVD 法制备时，通过控制基片温度有可能改变涂层的密度。从而，这种涂层就有了优良的隔热性能(Fritscher 和 Bunk，1990)。

当通过控制从前表面到后表面的烧结程度而得到气孔的连续变化分布时，同时也得到了从前表面到后表面连续变化的杨氏模量。这种现象被用来在材料中配置压电性能的梯度以产生弯曲振动模式(Kawasaki 和 Watanabe，1990)。

连续改变状态的技术在聚合物材料中有一些有趣的应用，举例来说，从外径到中心逐渐连续降低杆状聚合物的聚合度，可以控制最后制品的阻尼特性或改变其光学性能。

20.2.3.3 连续改变晶体结构

一块非晶材料，通过结晶化可以获得高的机械强度。当 X 表面已经结晶化，而与这相对的 Y 表面仍保持着非晶状态，则 X 表面会有很高的机械强度而 Y 表面有很好的抗腐蚀性。两表面之间将产生这两种性能的梯度(图 20-5c)。对金属材料而言，一种表面性能的改善方法是通过在表面引入离子使其非晶化。这些是晶体/非晶 FGM 的例子。如果 X 表面的结晶取向一致而 Y 表面没有特别的结晶取向，就有可能有效地利用这种各向异性改善材料的性能。

薄膜材料沿厚度方向从 f. c. c. (X 表面)连续改变晶体结构到 h. c. p. (Y 表面)，可尝试着被用来制备高密度垂直磁记录介质(Osaka 等，1990)。

观察由于马氏体相变而产生的由顺磁性向铁磁性的转化，可以设计出磁饱和强度渐变的磁性 FGM。这可以通过控制材料的形变从而连续改变从 X 表面到 Y 表面的相变程度而得到(Watanabe 等，1993)。

20.2.3.4 连续改变分散形式

• p. 302 •

在 X 表面均匀地分布着分散体颗粒可以得到高的强度，而在 Y 表面分散体以网络式样分布可以得到高的电导率[(图 20-5(d)]。

20.2.3.5 连续改变晶界特性

通过在 X 表面保持完好的晶界而在 Y 表面的晶界区引入空位和缺陷，有可能控制原子或分子的扩散，从而可以得到适合各种传感器应用或用作催化剂的特殊性能。

20.3 用作热应力松弛的梯度功能材料

20.3.1 发展进程

未来空间飞行器的表面温度估计有 1700℃，内部经冷却后有 700℃。空间飞行器的成功建造极大地依赖于可以将飞行器和恶劣环境隔开的隔热材料的成功发展。由于这种隔热材料内的温度梯度常超过 1000℃，因此会产生极大的热应力。一个复杂的因素是这些材料应该尽可能的薄(约 10mm)，没有哪一种已知的单一材料在这种厚度下可以忍受这样恶劣的热-机械载荷。

金属-陶瓷层状复合材料是一种可能的候选材料。在 80 年代早期的连接与涂层领域，这种复合材料通过分步地改变成分而制得，目的是减少由于连接或涂层材料的热膨胀系数不同而在界面处产生的热应力。涂层领域中，Kaczmarek 等(1984)制备出一种“梯度涂层”材料，成分由 NiCrAl 变化到 $MgO-ZrO_2$。用的是等离子溅射工艺以降低热应力。连接领域中，Suganuma 等(1984)在金属和陶瓷的界面中插入两层物质，他们用有限元方法计算了由于热膨胀失配引起的内应力，估计出一个最佳的厚度值及一种合适的材料作插入层。然而，由于恶劣环境下的高热应力使在成分变化产生的不均一界面处发生剥落现象。

从 1984 年到 1985 年，作者及合作者提出了一种新的材料设计概念，即通过连续改变材料中的复合基元以降低热应力(NASTA 等，1986)。在这些讨论中，改变材料中的复合基元包括改变分散体的含量，同时包括改变表 20-1 中所列的基元，比如微观结构、晶体结构和孔洞等。基于在这些讨论中形成的概念，作者和其他的人通过 CVD 的方法制备出了具有最佳复合物分布曲线、可以减少热应力的 SiC/C 体系 FGM。据此，他们成功地验证了 FGM 对于热应力松弛的有效性(Hirai 和 Sasaki，1991)。

• p. 303 •

1964 年，Goetzel 和 Lavendel(1965)通过液相渗入的工艺制备了一种“梯度叶片”用于航空系统，但是，其最佳成分分布曲线未被估算出来。作者和其他人提出的 FGM 是通过应用由数值分析得到的最佳成分分布函数来设计的。

1987 年到 1992 年应用 FGM 减少热应力的提议在日本被采用，作为一个国家研究规划得到了 Science and Technology Agency 的赞助(Koizumi，1992；Okamura，1991)。

20.3.2 设计

20.3.2.1 成分分布函数

材料使用环境中的热应力松弛在FGM的设计中必须被有效地实现。为了达到这个目标，结构的形状和热-机械边界条件也须首先确定。然后，对于一个复合体系，材料的最佳组合及材料中成分或基元的最佳梯度分布曲线必须被确定。也就是说，成分的分布曲线或结构变化模型必须被控制。

FGM材料设计中最重要的成分分布函数表示如下(Hirano等，1990a)：

$$f(z)=(f_i-f_0)\left(\frac{z-z_0}{z_i-z_0}\right)^n \qquad (20\text{-}1)$$

式中，f代表成分，z代表无量纲的厚度，指数n是由成分分布曲线连续控制的参数，如图20-6(a)所示，通过改变分布函数的参数(f_0,f_i,z_0,z_i,n)，可以较大幅度地改变成分的分布。z_0和z_i代表非梯度层在外表面和内表面处的厚度，同样，f_0和f_i代表相应处的复合物。方程(20-1)能被简化为

$$c=\left(\frac{x}{d}\right)^n \qquad (20\text{-}2)$$

其中c是体积分数，x是从表面或界面算起的相对距离，d是FGM层的厚度，这种关系在图20-6(b)中示意出来。

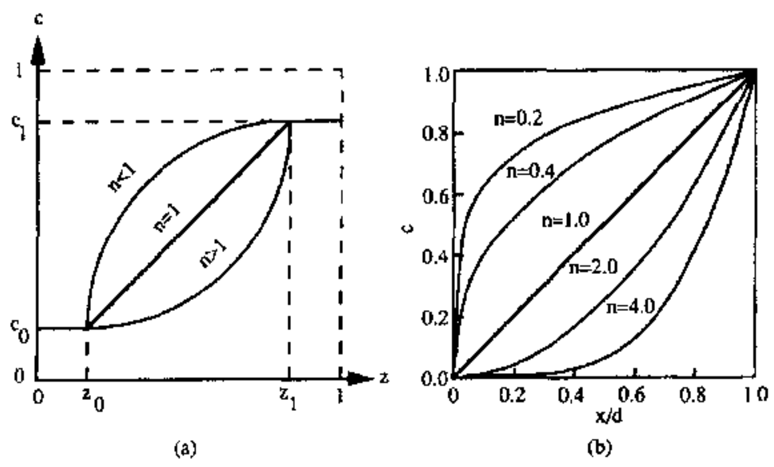


图20-6 FGMs的成分分布函数：(a)方程(20-1)(Hirano等，1990a)及(b)方程(20-2)

20.3.2.2 混合物法则

• p. 304 •

为了得到成分连续变化的FGM中的温度分布或热应力分布，首先必须知道每种复合物的材料体积(非FGM复合物)，然后，必须知道在已知的众多混合物法则中对于考虑中的特殊复合材料哪一个混合物法则最适合。另外，由于复合材料性质不仅和组分有关也和复合材料的结构有关，因此在应用混合物法则时有必要全面考虑材料性质和结构间的关系。

最普遍的规律是基于微观结构而提出的(Wakashima和Tsukamoto，1990)。表20-2列出了复合材料结构和混合物法则之间的关系。

表 20-2　基于复合材料微观结构的混合物规律(Hirano 等人,1990a)

假定层的显微结构(白色;基板,黑色;填充体)	热导率	热膨胀系数	弹性模量 E,K,G	材料强度
薄片状	Reuss 规则	基于模量规则	Voigt 规则	Voigt 规则
纤维状(1)	Reuss 规则	基于模量规则	Voigt 规则	Kelly-Tyson 方程
纤维状(2)	Voigt 规则	Voigt 规则	Reuss 规则	(Reuss 规则)
薄层状	Voigt 规则	Voigt 规则	Reuss 规则	(Reuss 规则)
片状	Kerner 方程	Eshelby 理论	Eshelby 理论	?
球状颗粒	Kerner 方程	Kerner 或 Turner 方程	Kerner 方程	?
显微气孔	Maxwell 方程		Mackemzie 方程	Haynes 或 Ryskwitsch 方程

20.3.2.3　设计方法

选择最佳成分分布曲线是用来最小化两种不同的材料其界面处的热应力的。这种曲线通常是对一定尺寸和形状的物体在合适的热负荷条件下经有限元法计算而得。

• p. 305 •

实际应用的FGM常常是三维结构,其中的成分分布是连续的。但是,为了简便起见,我们只考虑功能特性沿厚度方向变化的平板或沿径向变化的圆柱。如果我们假设平盘和圆柱的表面是被均匀地加热和限定的,应力和应变就可以被认为是只沿平盘厚度方向或圆柱径向变化的。在这种模型的基础上可以分析无限大的FGM平盘或圆柱中的热应力(Hirano 等,1990b)。

有很多种方法可以设计FGM。Hirano 等(1990a)提出了一种方法"反向设计过程"来得到最佳的成分分布函数。在这个过程中,首先从材料性质数据库中选择适当的材料。再试验出材料合适的组合方法。最后的复合物体积可由适当的混和物法则估算出来。材料形状、与温度和应力有关的方程的边界条件及成分分布都被确定下来。然后就可以进行一维稳定或不稳定的热传导及热应力分析了。通过这种方法对于给定的成分分布可以计算出材料体积分布、温度分布和热应力分布。然后,成分分布函数可以被认为是一个变量,重

复进行热应力分析就可以得到最佳的设计。在这个过程中，各种限定条件必须被考虑到，应力强度比必须小于1。Hirano等(1990a)发展的这种分级最优化过程在FGM设计中已经给出极好的结果。

20.3.3 设计实例

20.3.3.1 由化学气相沉积法制备梯度功能材料的设计

在表面用CVD方法形成一个保护层时，常常观察到涂层和基体的剥离，这是由于涂层和基体的热膨胀系数不同而产生的热应力造成的。为了防止剥离，尝试着进行多层涂镀，每层的热膨胀系数都不同。当热膨胀失配不超过25%时，涂层将粘附在基体上。Harris等人(1972)计算了C-C复合材料基体和CVD法ZrC涂层热膨胀值失配的阈值，他们指出，六层成分梯度渐变的C-ZrC复合材料足可以保持热失配小于25%。

• p.306 •

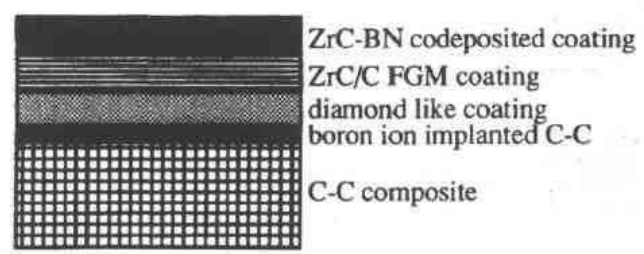


图20-7 C-C复合材料多层涂覆体系的原理图，其中包括一ZrC/C梯度涂层(Kowbel,1988)

如图20-7所示，Kowbel(1988)在C-C复合材料上增加了由CVD方法制得的ZrC/C梯度涂层作为多层涂镀及隔氧层的一部分。ZrC/C梯度涂层的加入能十分有效地松弛热应力。由CVD法制备的ZrC/C梯度涂层用来降低高温气冷反应堆中包裹着核燃料的涂层颗粒中产生的热应力。

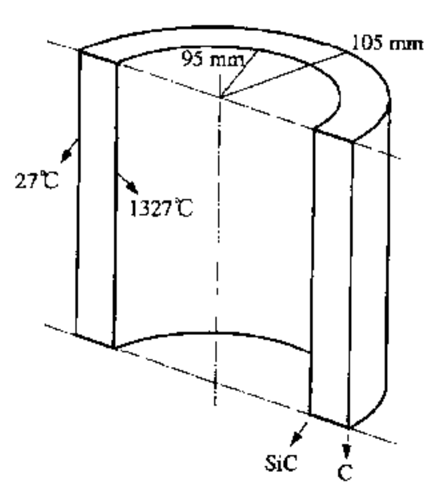


图20-8 计算由SiC/C FGM制得的燃烧器喷嘴热应力的圆柱模型(Sasaki等,1989)

然而，对这些梯度或多层涂镀中的应力分布和最佳成分分布曲线还没有什么研究。作者及合作者已经通过CVD方法成功地制备出了具有一个设计模型预言的最佳成分分布曲线的FGM。这些工作为合成FGM打下了基础(Sasaki等,1989)。

想到FGM作为燃烧喷管的应用，我们考虑一个无限长的圆柱体，厚10mm，内部半径95mm，一端固定。假设没有轴向应力，这种模型可用来研究应力分布。圆柱的内表面设定温度为1327℃，外表面27℃，这样就产生了一个1300℃的温差(图20-8)。

如果这个无限大的圆柱由整块SiC材料构成，内表面切线方向的热应力(σ)能近似地写为

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \times \frac{r_0}{r_0 + r_i}(\alpha_i T_i - \alpha_0 T_0) \qquad (20\text{-}3)$$

假设 αT 在径向是线性分布的。式中，E 是杨氏模量，ν 是泊松比，α_0 是圆柱外表面的热膨胀系数，α_i 是内表面的热胀系数，r_i 是圆柱的内径(=95mn)，r_o 是外径(=105mm)，T_i 是圆柱体内部温度(1327℃)，T_0 是外部温度(27℃)。

由以上方程及 CVD SiC 和 CVDC 的性质计算出的应力 σ 是 SiC 极限应力(650MPa)的四倍。在这么大的应力下，由 SiC 单一材料构成的燃烧喷嘴将会由于 1300℃温度引起热应力而被严重地破坏。

为了尝试着降低热应力，通过沿厚度方向改变 SiC/(SiC+C)的组成，对无限长圆柱进行了计算以确定温度、应力、杨氏模量和应力/强度比的分布曲线。在计算热传导性，杨氏模量和热胀系数时应用了混和物的 Kerner 法则。对 SiC/C FGM 应用 Kerner 法则的有效性早在发展 SiC-C 非梯度复合材料系统时就已得到了证实。计算强度时应用了调谐规则。在估算燃烧喷嘴的内应力时，作了如下假设：内应力等同于沿径向的内表面应力，外表面沿径向的应力为 0。

· p. 307 ·

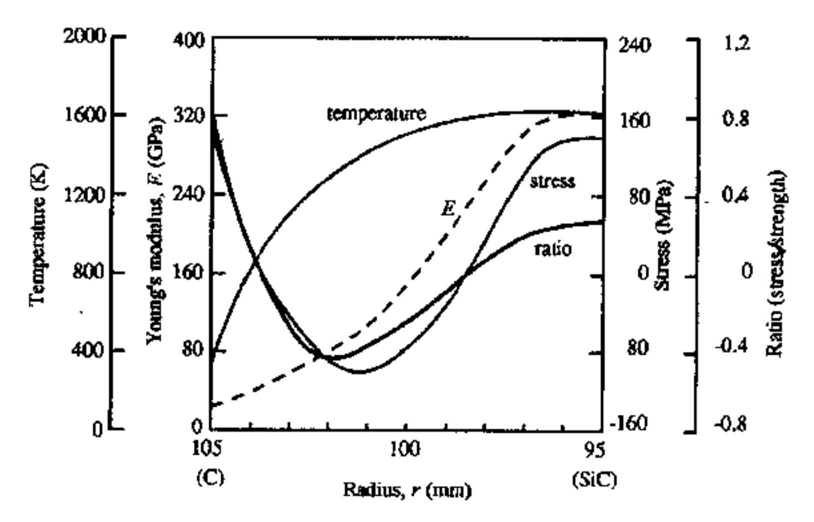


图 20-9 用有限圆柱模型计算 SiC/C FGM 中的应力、温度、应力/强度比、和杨氏模量的分布(Sasaki 等，1989)

图 20-9 显示了在给定了温度梯度，应力/强度比不大于 1 的情况下计算出原 SiC/C 无限长圆柱的应力、温度和杨氏模量的径向分布(Sasaki 等，1989)。在计算中的假设有：从内表面到 1mm 深的 FGM 是由单一的 SiC 组成，从 1—10mm 的深度垂直于盘厚度方向组分或材料的体积连续地由 SiC 转变为 C，图20-10 显示了这种情况下的组分布曲线(Sasaki 等，1989)。

应用相同的方法，可以得到在 SiC 纤维增强的 TiC 烧结体上用 CVD 方法制备 TiC/SiC FGM 的最佳成分分布曲线(Kawai 等，1992)。

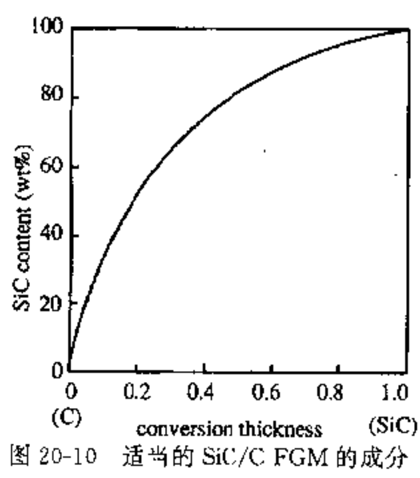


图 20-10 适当的 SiC/C FGM 的成分分布曲线(Sasaki 等，1989)

20.3.3.2 由粉末冶金法制备梯度功能材料的设计

通过有限元法，Itoh 和 Kashiwaya(1992)分析了在制造 PSZ/316L 型不锈钢(PSZ/SS)FGM 过程中引入的残余应力。这些应力分为三类，如图 20-11 所示。FGM 中的残余应力随着级配厚度($2r/d$)的减小而减小，同时，FGM 涂层表面的残余应力随之而增加。

图 20-12 显示了可以减小引起样品表面开裂的轴向应力的 PSZ/SS FGM 的最佳组分分布曲线(Watanabe 和 Kawasaki，1992)，由图可见最佳的值在 $n=0.7$ 处，与 FGM 层的厚度无关。

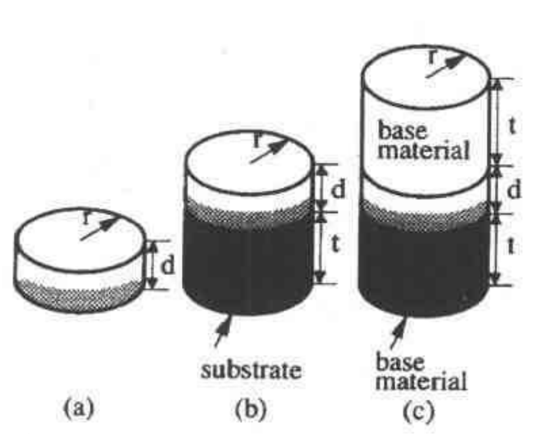


图 20-11 计算残余应力的 FGM 三种类型：(a)从表面到背面组分呈梯度分布的片，(b)在基体上形成梯度涂层，(c)在两种基础材料间形成梯度连接(Itoh 和 Kashiwaya，1992)

图 20-12 直接连接的最大轴向应力与成分分布指数 n 的归一化函数关系，其中 x，d 和 n 由方程(20-2)给出(Watanabe 和 Kawasaki，1992)

• p. 308 •

Williamson 和 Rabin(1993)运用弹塑性有限元法模型，预言了 Al_2O_3/Ni FGM 和非 FGM 在冷却过程中的残余应力变化。他们论证了塑性是减小应力的现实评价中应考虑的重要因素。Rabin 和 Heaps(1993)建议对一个杆状样品，为了减少接近表面处的轴向应力，其最佳的微观结构是使 $d \geqslant 8$mm，$n \geqslant 3.0$。

随着有隔热结构的 FGM 发展，有必要设计出包含两种以上组元的 FGM。Matsazaki 等人(1993)推荐了叠层状 Al_2O_3-SiC-TiC-TiAl 体系，例如，Al_2O_3-5%SiC/Al_2O_3-50%TiC/Al_2O_3-25%TiC/50%TiAl/Al_2O_3-10%TiC-80%TiAl/TiAi，如图 20-13 所示。

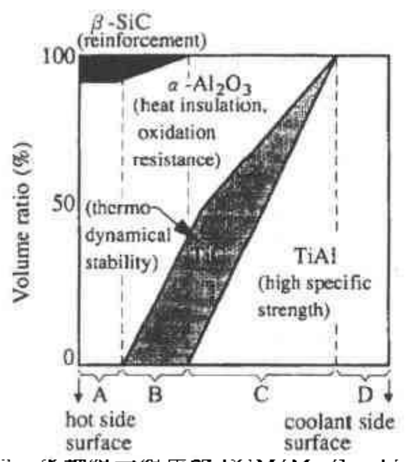


图 20-13 多种组元组成的 FGM(MatSuzaki，1994)。在 A 中：α-Al_2O_3+β-SiC(comp.)

在 B 中：α-Al_2O_3+TiC+β-SiC(FGM)
在 C 中：α-Al_2O_3+TiC+TiAl(FGM)
在 D 中：TiAl
（B、C、D 合称：总的 FGM）

20.3.3.3 由自蔓延高温合成法制备梯度功能材料的设计

· p. 309 ·

对SHS方法制备的TiB_2/Cu FGM做过了热应力分析(Sata等,1990)。让我们考虑一个内半径95mm,厚度10mm无限长的圆柱,一端固定。这个圆柱可以是火箭推进器的模型。圆柱体的内表面由TiB_2构成并被加热到1227℃,外表面由铜构成并冷却到227℃,温差为1000℃,零轴向应力下的应力分布可以计算出来。如图20-14所示,为了减小应力比可以得到最佳成分分布曲线。

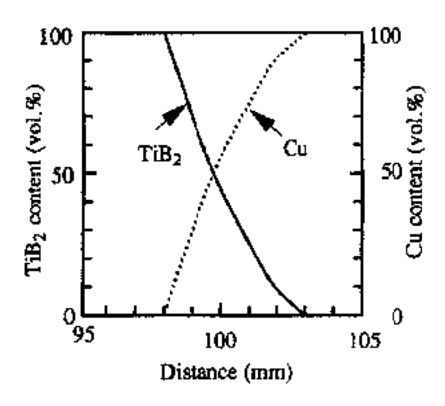


图 20-14 SHS TiB_2/Cu FGM 的最佳成分分布曲线(Sata 等,1990)

对于气压燃烧烧结(SHS和HIP的结合工艺)制备的TiC/Ni FGM(7层),由热应力分析得到的最佳n值曾有报道为0.5—0.7(Ma等,1992)。还做过TiC-NiAl体系连接TiC-NiAl FGM层的设计计算(Kudesia等,1992)。

20.4 梯度功能材料的制备工艺

FGM制备的最重要的目标是实现成分、织构、结构和其它必要元素的分布的良好控制(与设计有关)。也就是说,FGM的制备方法必须能够调节出成分分布函数中n的任意值。在材料内部连续地变化成分或结构基元,这种变化可以发生在两种方向上:厚度方向或宽度方向,如图20-4所示,最近有关FGM合成的研究大部分集中在厚度方向的变化上,所以本章将讨论在厚度方向连续变化的FGM的制备方法。讨论中还包括渐变的FGM的制备方法。先生产出薄层再叠放起来而制备的层叠状FGM也将得到讨论。

FGM有很多制备方法(Ford,1992;Sheppard,1992),可是,为了简便,把它们按制造FGM时原料的状态分类。共分为气相法、液相法和固相法。典型的制造方法和举例见表20-3。

· p. 310 ·

表 20-3 制造方法及 FGMs 举例

方法	例子
气相方法	
CVD	SiC/C, TiC/C, SiC/TiC, SiC/TiC-SiC, SiO_2/SiO_2(GeO_2), BN/Si_3N_4, C/B_4C/SiC, Cr_3C/Cr
CVI	SiC/C, TiB_2/SiC
EB-PVD	PSZ(低密度/高密度)
离子镀	TiN/Ti, TiC/Ti, CrN/Cr
ARE	TiC/Ti, AlN/Al, Ti-Si Amor/Ti-Si Cryst, Ti-Al Amor/Ti-Al, Cryst, Al(Ti)N Amor/Al(Ti)N Cryst

方法	例子
化学气相反应	SiC/C
表面处理	Ti-Al-V/nitride
液相方法	
电沉积	Cu/CuZn,Cu/CuNi,ZrO_2+Ni/Ni,SiC/C
电镀	CoNiReP(f. c. c.)/CoNiReP(h. c. p),Cu/CuZn,Cu/CuNi
溶胶凝胶	SiO_2/TiO_2,SiO_2/GeO_2
共聚作用	共聚聚合物
等离子喷涂	PSZ/NiCrAlY,PSZ/NiCrAl,PSZ/NiCr,PSZ/SS
熔融金属渗入	SiC/C,W/Cu,Al_2O_3/Al,Cu 和 Ni,SS/Cu
离心浇注	SiC/Al
固相方法	
(a)粉末密堆方法	
压(薄层)	许多例子
离心法	ZrO_2/NiCr
喷涂	PSZ/SS
粉末渗入	Al_2O_3/Ni
注浆	ZrO_2/Ni,ZrO_2/SS,Al_2O_3/W,Al_2O_3/ZrO_2,Al_2O_3/Al_2TiO_5,Al_2O_3/莫来石,PZT(1)/PZT(2)
料浆浸渍	YSZ/SS
刮刀片状成型	ZrO_2/Ni,PZT(1)/PZT(2)
过滤	Al_2O_3/Ni
沉积	Al_2O_3/NiAl,Al_2O_3/W
涂刷	SiC(纤维)/SiC
(b)烧结方法	
烧结,HP,or HIP	PSZ/SS,Ni,Ti,TiAl,YSZ/Mo,Al_2O_3/Ni,MgO/Ni,hydroxyapatite/TiSiC-AlN/W,SiC-AlN/AlN/Mo,AlN/Ni,AlN/Al,Si_3N_4/Mo,Si_3N_4/Mo,Ni,Ni-based superalloy
等离子活化	PSZ/TiAl,PSZ/Ti,YSZ/SS
SHS	TiB_2/Cu,TiB_2/Ni,TiC/NiAl,TiC/Ni,AlN/Al,AlN/Ni,Cr_3C_2/Ni,Cr_3C_2/TiC,$MoSi_2$-SiC/TiAl
转变	SS/SS
扩散和反应	ZrO_2/Al_2O_3, PZT (1)/PZT (2), PZT/NiNb, Al_2O_3/Sn/Nb/Sn/Al_2O_3, SiC/C, Mo_2SiB_2-Ni/SS, Ti_5Si_3/Ti,$ZrSi_2$/Zr

20.4.1 气相法

20.4.1.1 化学气相沉积(CVD)和化学气相渗入(CVI)法

化学气相沉积(CVD)

CVD 法以气体源为原料产生材料的沉积,这种沉积是气体被引入反应器后在各种能量(热、光、等离子体等)的作用下产生的,氢化物、溴化物和氯化物是常用的原材料。如果

原材料是液相或固相，它们要被气化。近年来，有机金属化合物常被用作原材料。通过连续改变气体源的混合比或控制 CVD 条件，如沉积温度和气体压力，CVD 法可以相对容易地合成各种类型的 FGM。

· p. 311 ·

图 20-15 示意地画出了由 CVD 工艺制备 FGM 的实验设备图。(Sasaki 和 Hirai, 1990)，以 $SiCl_4$-CH_4-H_2 混和气作气体源，在 1400 和 1500℃沉积，这时所用的气体压力范围为 1.3—6.5KPa，适当地改变气体源中 SiC/C 比可以在石墨基体上得到 SiC/C FGM (0.2—0.8mm 厚)，这只须简单地控制 $SiCl_4$ 和 CH_4 的流速。1.3kPa 下沉积过程中气体成分的变化如图 20-16 所示(Sasaki 和 Hirai,1990)。

图 20-17 表示了按图 20-16 中方法(a)在 1500 C制备的 SiC/C FGM 薄膜断面的成分

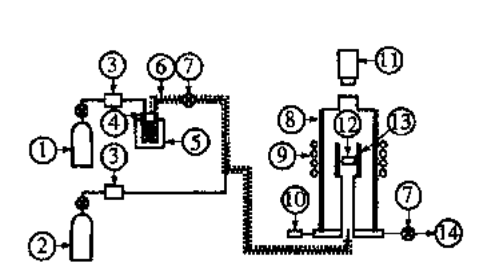


图 20-15 制备 SiC/C FGM 的 CVD 设备的原理图：(1)H_2 气；(2)CH_4 气；(3)质量流速计；(4)$SiCl_4$ 储存器；(5)恒温槽；(6)带式加热器；(7)压力调节器；(8)水冷反应器；(9)工作线圈；(10)气压计；(11)光学高温计；(12)石墨基体；(13)石墨加热元件；(14)泵(Sasaki 和 Hirai,1990)

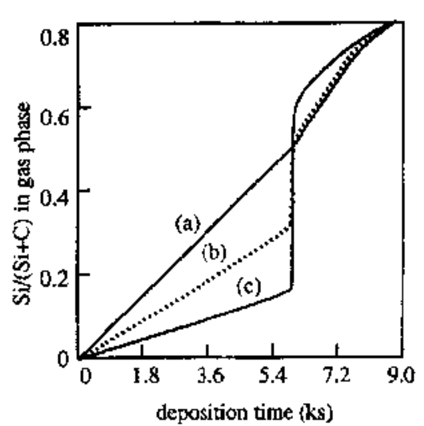


图 20-16 通过 CVD 法制备 SiC/C FGMs 时 1.3kPa 下三种沉积方式(a,b,c)的气体混和比变化(Sasaki 和 Hirai,1990)

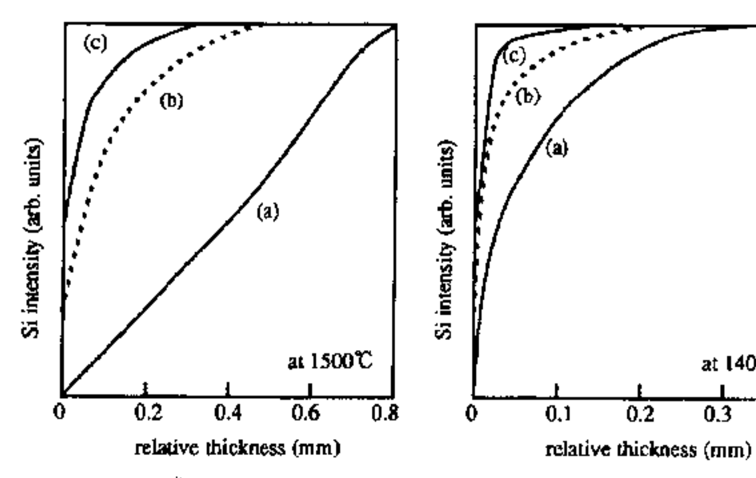


图 20-17 1400℃或 1500 C，1.3kPa 下用 CVD 法制备的 SiC/C FGMs 中 Si 密度的分布；(a)，(b)和(c)相应于图 20-16 中的气流变化(Sasaki 和 Hirai,1990)



图 20-18 1500℃、1.3kPa 下用 CVD 法按图 20-16 中方式(b)制备的 SiC/C FGM 断面的微观结构(Hirai 和 Sasaki,1991a)

分布曲线,这个模型说明有许多贯穿薄膜的气孔。另一方面用方法(b)在 1400℃制得的 SiC/C FGM 只在接近基体处有气孔。可获得能够提供最小残余应力的成分布的 CVD 条件是 1500℃下方法(b)或 1400℃下方法(a)(Sasaki 和 Hirai,1990),有最佳成分分布的 SiC/C FGM 断面的微观结构见图 20-18(Sasaki 和 Hirai,1991a),可以看到在成分变化的同时,微观结构和晶体取向都在连续的变化。

· p. 312 ·

通过逐布地或连续改变 $SiCl_4/CH_4$ 的比,在 1300—1500℃和 1.3—13kPa 下,在石墨片、碳纤维和圆柱状石墨管上制得了 SiC/C FGM 涂层(Uemura 等,1990)。应用类似的条件,在由三维 C-C 复合材料制成的外径 30mm 的燃烧器模型上制得一层 120μm 厚的 SiC/C FGM(Suemitsu 等人,1993)。用 $Si(CH_3)Cl$-$TiCl_4$-CH_4-H_2 气体体系 1050℃下在 SS304 平板上制得 SiC/TiC FGM,可作为一种候选材料用在 UT-3 上,后者是通过水的热化学分解制氢的仪器(Sasaki 等,1993)。

为了努力提高 C-C 复合材料的抗氧化性,在基体上涂覆了碳纤维增强 SiC 烧结体、碳纤维增强 TiC 烧结体和 TiC/SiC FGM 层,为了使 SiC 层和其它各种复合材料的膨胀系数差异减到最小,首先在复合材料的表面上生成一层 TiC,随后是一层 TiC/SiC FGM,其成分逐渐地由 TiC 变为 SiC,这种 CVD 方法是以 $TiCl_4$-CH_4-H_2 气体源在 1350℃和 8kPa 下进行的,在沉积过程中改变 $TiCl_4$ 和 $SiCl_4$ 的流量,可以得到 150μm 厚的 FGM 层(Kawai 等,1990)。

对于 SiC 纤维增强的 TiC 烧结材料,为了获得基体和涂层几乎相等的膨胀系数值,80μm 厚的 SiC-38Vol%TiC 复合涂层制备在基体上,再加上 0.2μm 厚的 SiC 涂层。这些叠层测量出的性能说明这种成分分布函数值 $n=0.2$ 的 FGM 对热应力松弛是最有效的(Kawai 等,1992)。

Kowbel(1988)在 C-C 复合材料上制备了多层涂层,如图 20-7 所示。他用 CH_4-$ZrCl_4$-H_2 气体体系在 1400 到 1600℃和 0.1MPa 下制得了多层 ZrC/C FGM 中的一层,他还在两维的 C-C 复合材料上制得了 C/SiC,BN/Si_3N_4,$C/B_4C/SiC$ FGM 层(Kowbel,1993)。

· p. 313 ·

具有连续变化折射率的 FGM 从 1965 年以来一直是光学玻璃领域感兴趣的课题(Kawakami 和 Nishizawa,1965)。具有连续化折射率的光导纤维可由以下四种 CVD 方法制备:改进的化学气相沉积法(美国),外部气相沉积(美国),等离子活化化学气相沉积(德国)和气相轴向沉积(日本)。这里将描述气相轴向沉积(图 20-19)。在此方法中,$SiCl_4$ 和 $GeCl_4$ 气体分别被引入火焰中,由氧化反应产生的氧化物粉末被输送到石英棒的表面,生成多孔的沉积物。通过控制沉积条件,SiO_2 基体中 GeO_2 沿径向的成分分布是连续变化的。持续转动石英棒,沉积物被提到了炉子的顶部。加热过程中,多孔沉积物成为玻璃相,然后把它推出,就获得了梯度折射率类型的光学纤维。

化学气相渗人(CVI)

从制备表面涂层的CVD方法发展而来的CVI工艺,使用的是像陶瓷烧结体或陶瓷布等有很多残余气孔的材料。它们首先作为基体被放入一个CVD炉中,通过分解作用或与气体源发生化学反应,在多孔基体的开气孔或内部空间的表面上沉积涂层。

在用碳纤维二维织物建造燃烧器时,可通过在其气孔中渗入SiC/C FGM进一步改进其气密性。SiC/C FGM是用CH_4和$SiCl_4$气体在1100—1500℃和1.3—13kPa下通过CVI工艺制备的。

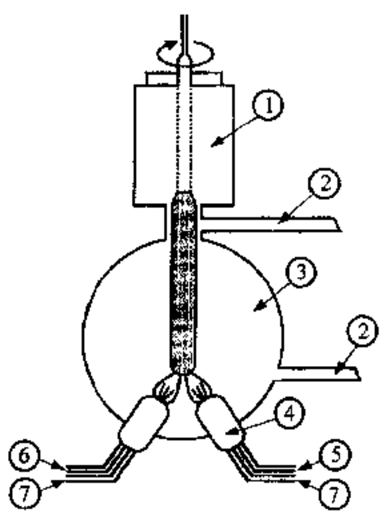


图20-19 气相轴向沉积法制备梯度折射率型光学纤维:(1)炉子;(2)真空泵;(3)CVD反应器;(4)燃烧器;(5)$GeCl_4$;(6)$SiCl_4$和(7)H_2+O_2

Agullo等人(1993)通过连续改变四乙基硅烷和异丙基苯的气体成分,在770℃和0.8kPa下,在SiC-Nicalon纤维上预制了一层C/SiC FGM(厚约100nm)。Agullo称之为梯度成分层(CGL),CGL的成分从纤维侧的C连续地变化到表面的SiC,CVI用来在1000℃以上使预涂覆FGM的SiC-Nicalon平织物致密化。

Chung等人(1993)对碳纤维织物作为基体用二氯二甲基硅烷-$TiCl_4$-BCl_3系统的CVI作了模型计算,计算的结果表明通过TiB_2和SiC的共沉积会在织物的孔隙中形成FGM。

20.4.1.2 *物理气相沉积(PVD)法*

在PVD方法中,固体原料用各种能源激发以得到可在基体上沉积形成薄膜的气化粒子。这里也有一个在气相中实现气化粒子的化学反应的技术。PVD法的沉积速度相当慢,因此用这种方法仅能得到薄的FGM膜,然而由于这种技术不需要高温加热基体,在电子学中可更好的被用来制备FGM膜。

· p. 314 ·

电子束PVD技术

在一块超合金基体上用电子束PVD工艺制得了从表面到金属/陶瓷界面处密度梯度变化的部分稳定氧化锆(PSZ)(4.2—5g/cm³,70%—84%理论密度)(Fritscher和Bunk,1990)。

离子镀技术

Ar气和C_2H_2的HCD(中空阴极放电)型PVD法已被用来在Ti板上通过改变C_2H_2的流速,300℃下制得了厚度在10—15μm间的TiC/Ti FGM层,高纯Ti金属作为金属气化源(Shinohara等,1993)。由HCD技术制得的TiN/Ti FGM有黄金一样的色调(Niiyama,1994)。

活化反应蒸发(ARE)技术

Inoue等人(1993)成功的制得了无定形的Al(Ti)N/六方Al(Ti)N FGM膜,他们通过改变Ar和N_2的混合比用$Al_{80}Ti_{20}$作直流磁控电子溅射的靶材。无定形Al(Ti)N+六方Al(Ti)N是纳米复合材料,作为分散体的六方Al(Ti)N的尺寸为4nm,图20-20表示了FGM膜断面分析的结果。

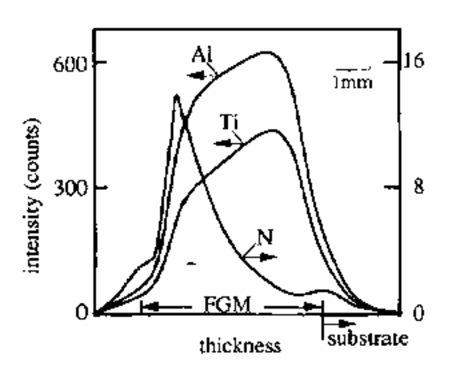


图 20-20 溅射 FGM 薄膜中厚度方向 Al、Ti 和 N 的浓度变化曲线(Inoue 等,1993)

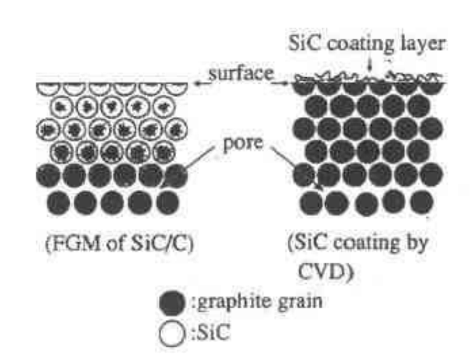


图 20-21 通过化学反应在石墨基体上形成 SiC/C FGM 的机理模型,并和由 CVD 涂覆的 SiC 相比较(Fujii 等,1992)

20.4.1.3 *表面化学反应法*

化学气体反应技术

在这个技术中,气体源在多孔基体表面或空位中反应,生成化学反应产物。通过扩散,最终产物的浓度从表面到内部连续地变化。浓度梯度可以通过调节反应温度控制。

Fujii 等人(1992)为了改善石墨材料的抗氧化性,制得了从石墨基体表面到内部 SiC 成分梯度变化的 SiC/C FGM。FGM 是通过石墨和气相 SiO 化学反应制得的,SiO 粉首先要被加热到 1200—1300℃转变为气相 SiO。

气化的 SiO 气体与加热到 1300—1380℃的石墨(体密度 1.75g/cm^3)发生反应生成 SiC。图 20-21 画出了这种工艺的示意图。

• p. 315 •

表面处理技术

FGM 也可以通过在材料表面进行适当的表面处理而得到,比如等离子处理、氮化或碳化,材料表面的离子注入可以在表面形成 FGM 特性。

20.4.2 液相法

20.4.2.1 *溶液法*

电沉积技术

电沉积技术适合薄片状梯度金属合金产品,垂直沉积表面方向的成分和结构可以通过控制电解液中金属离子的浓度和电流来连续地改变。

用电沉积技术,在 Cu 基体上制备了厚 50—200μm 的 Cu/CuZn 和 Cu/CuNi FGM 膜,当纳米或微米级的陶瓷粉分散在含有金属离子的电解液中时,粉末将和金属物质在电解的作用下共沉积在阴极表面。

Matsumura 等(1993)用含有硫酸镍、氯化镍和硼酸及 PSZ 颗粒的镀液在 SS 基片上电解 30 天的时间制得了厚 80μm 的 Ni 和 ZrO_2 共沉积的薄膜,Ni/Ni + ZrO_2(25—30Vol.%)FGM 膜可以通过增加分散体含量或降低电流密度而得到,制备火箭燃烧喷管的实验装置的示意图如图 20-22(Matsumura 等,1993)。

在含有 SiC 粉、少量 Al_2O_3 粉及载体物质的水溶液中通过电泳工艺，制得了含有不同量的 SiC 粉的二维碳纤维织物半固化片(Kawai 等，1993)。当在电极和碳纤维间加上电流时，SiC 粉末将沉积在织物的内部空间，这些半固化片经叠层和 Ar 气氛下热压可制成叠层状 C/SiC FGM。

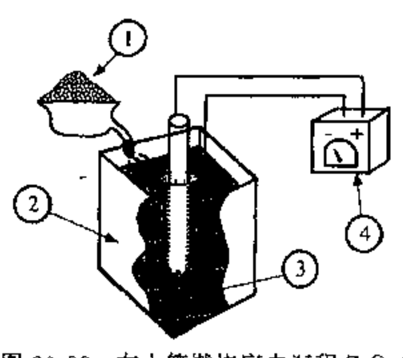


图 20-22 在火箭燃烧室电沉积 ZrO_2/Ni FGM 装置示意图：(1)ZrO_2 粉，(2)电解箱，(3)电镀溶液，和(4)DC 电源(Matsumura 等，1993)

化学镀技术

Osaka 等人(1990)通过化学镀在聚酰亚胺薄膜基体上制得了 Co-Ni-Re-P 薄膜(组分比：30：60：5：5)，在作为底层的非磁性 NiMoP(厚 30nm)上形成的 Co-Ni-Re-P 薄膜中，初始沉积物呈粒状结构，典型晶粒尺寸为 10—20nm，这些初始沉积物是 f.c.c. 结构且取向是无规的。另一方面，在后来过程中形成的沉积物(如薄膜表面层)，却是典型晶粒尺寸 20—30nm 的柱状结构，其晶体类型是 h.c.p. 且 002 轴的取向平行于沉积表面。这种晶体学取向在薄膜厚度方向的连续变化可以改善垂直磁介质的性质。

• p. 316 •

20.4.2.2 溶胶-凝胶法

用溶胶-凝胶工艺制得了径向折射率梯度变化的玻璃棒(Konishi 等，1988)。工艺中用到了两种双组分的烷氧基金属化合物：$Si(OCH_3)_4$-$Ge(C_2H_5)_4$ 和 $Si(OCH_3)_4$-$Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_4$。将棒状湿凝胶浸入中性或酸性水溶液中以滤出掺杂物(Ge 和 Ti)。留在凝胶内的掺杂物用来形成浓度梯度，这种浓度梯度在 SiO_2-TiO_2 及 SiO_2-GeO_2 密实玻璃体中保持了下来。FGM 玻璃棒通过对沥滤后的凝胶干燥和烧成得到。当把棒材纺成纤维时，可以得到折射率不是恒常量而是在整个断面上不断变化的光学纤维。这种纤维的生产工艺见图 20-23(Konishi 等，1988)。

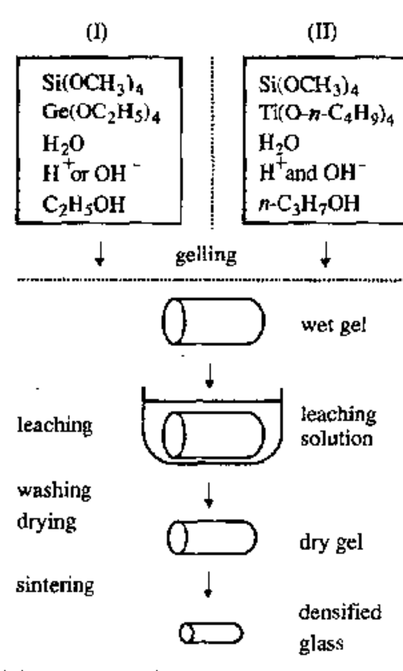


图 20-23 溶胶-凝胶法制备 FGM 玻璃棒的工艺(Konishi 等，1988)

通过在玻璃上涂覆一层折射率梯度变化的防反射薄膜可以制得无反射玻璃，Asahara 和 Izumitani (1980)用相可分离的玻璃通过化学浸出工艺已经制得了有梯度折射率的防反射薄膜。

20.4.2.3 共聚法

Koike 等人用共聚法制得了有梯度折射率的聚合物光学纤维。共聚的原料是折射率为 1.492 的甲基丙烯酸酯(MMA)和折射率为 1.562 的苯甲基丙烯酸酯(BMA)。首先用聚甲基丙烯酸酯制成一个聚合物管，然后将 MMA 和 BMA 的单体混和物放入管中，外围加热到 60—80℃使之聚合。聚合物管的内壁胀大，并与单体相互作用，最终在内壁表面形成一薄层

凝胶相。然后共聚过程向着管的中心进行，当聚合过程结束时，就可以得到从中心到外围两种聚合物混和比沿径向变化的聚合体。最后得到的固体的折射率沿径向有一个分布(Koike,1991)。这种聚合物的制备工艺如图 20-24 所示(Koike,1992)。这种有梯度折射率的聚合物棒可以在 190—280℃下热拉丝形成具有梯度折射率的光学纤维。

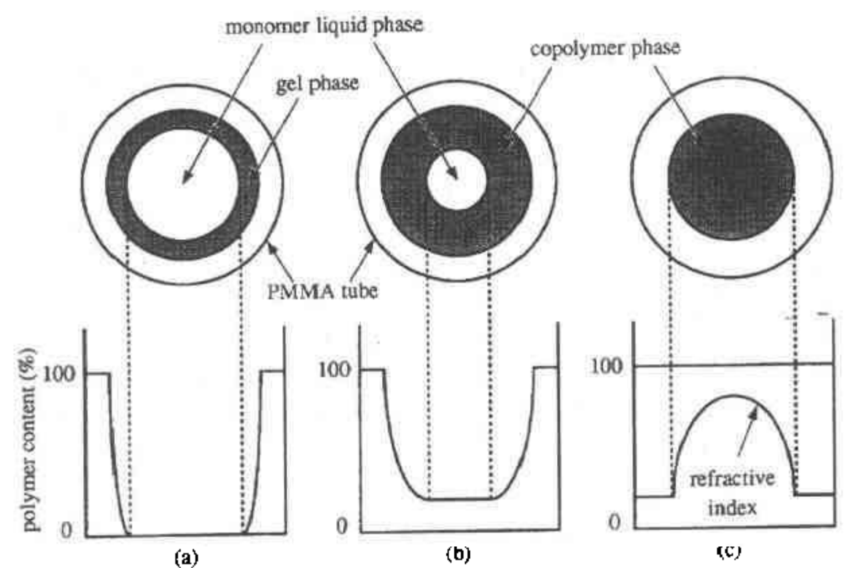


图 20-24 界面凝胶共聚技术的原理图(Koike,1992)；(a)，(b)，(c)表示反应的不同阶段

• p. 317 •

20.4.2.4 等离子喷涂法

在等离子喷涂法中，喷射源粉末由火焰喷嘴输送到等离子喷口，于是已经熔化了的原材料就被喷射到基体上形成涂层，主要有两种类型的等离子喷射 FGM 涂层：孔隙率梯度涂层和成分梯度涂层(Steffens 等,1990)。使用等离子喷射法制备 FGM 涂层需要精巧地设计设备，使之可以连续地改变输送到火焰喷嘴的原材料的混合比。

常压等离子喷射技术

用 MgO(24wt%)-ZrO_2 和 NiCr-Al(6wt%)粉末在钢质基体上通过等离子喷射技术制得了 MgO-ZrO_2/NiCrAl 叠层状 FGM 涂层(7 层)，喷射是用单一火焰的等离子喷射反应器在空气中进行的(Eroglu 等,1993)。

Fukushima 等人(1990)发展了用于 FGM 制备的双火焰方法。这种方法中安置了两个火焰喷嘴，它们的中心线都对准在基体上的喷射沉积点。两种不同的原材料从各自的喷嘴中同时喷射到基体的同一点以得到复合涂层。由于每一个喷口都可以独立地控制所需的喷射条件，这种方法可以很容易地应用像金属和陶瓷等两种熔点差异极大的原材料以制备 FGM 涂层。运用这种技术用 Ni 基合金(NiCrAlY)和 YSZ 制得了厚度 0.3—0.4mm 的 11 层 FGM 涂层、小的喷射角会使涂层中的气孔数量增加，这可以用来改善隔热性能。

• p. 318 •

低压等离子喷射技术

低压等离子喷射常常在惰性气氛如 Ar 气中进行以防止原材料的氧化。

为了制备 FGM，Shimoda 等人(1990)设计了一种四个口的低压等离子喷射枪，如图

20-25 所示，陶瓷和金属粉末各由各的喷口同时引入到等离子喷嘴中，每种原料粉末各自两个喷口引入。用 YSZ 和 Ni-20wt%Cr 粉末作原料，在 26.7kPa 下喷射，他们在 Cu 基体上得到了 1mm 厚的 YSZ/NiCr FGM 涂层。

通过真空等离子喷射(两个粉料喷口)在 NIiCrAlY 涂覆的因康镍 718 合金上制得了 YSZ/NiCrAlY FGM 层(厚 0.625mm)(Mendelson 和 Mckechnie，1993)。并指出抛物线或指数梯度分布有最低的接合应力及 FGM 涂层中最低的应力梯度。

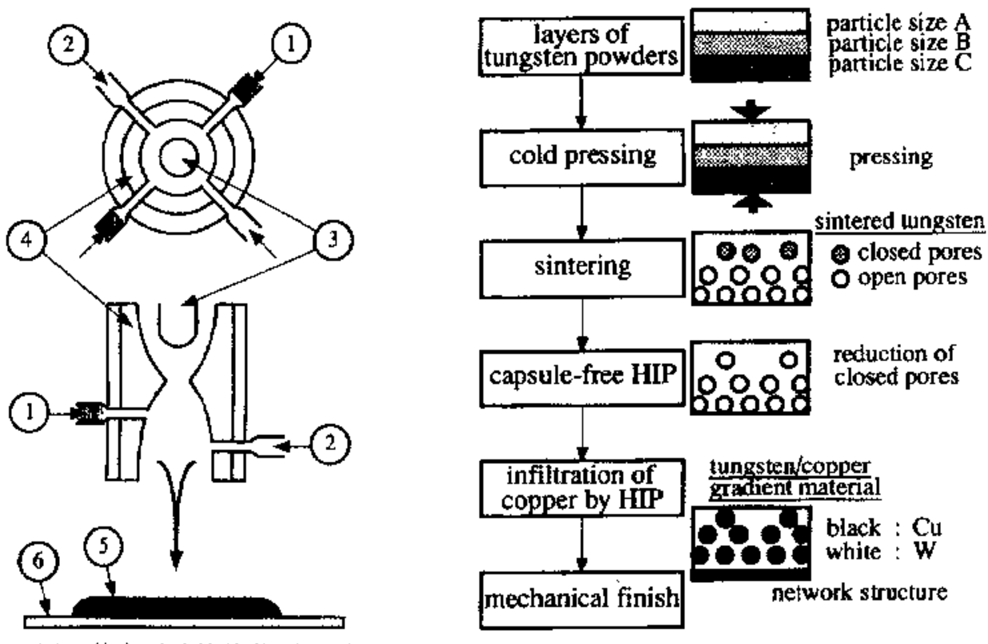


图 20-25 四口等离子喷涂枪的原理图：(1)陶瓷粉供料器；(2)金属粉供料器；(3)阴极；(4)阳极；(5)FGM 涂层和(6)基体(Shimoda 等，1990)

图 20-26 制备 W/Cu FGMs 的多孔烧结体-熔融金属渗入工艺(Takahashi 等，1993)

20.4.2.5 熔融金属渗入法

多孔烧结体熔融金属渗入技术

这种工艺是将熔融的金属渗入到多孔烧结体的孔隙中去，这些孔隙所占的比例从材料的表面到内部是连续变化的。

在 60 年代，"梯度涡轮机叶片"就是在真空中往 TiC 多孔烧结体(密度：60%—80%理论值)中渗入熔融的超合金(Ni 或 Co 基合金)而制得的。这些 FGM 材料在外部超合金部分常常具有高的韧性而在内部复合部分有高的抗蠕变性(Goetzel 和 Lavendel，1965)。

用这种方法制得了 W/Cu FGM，如图 20-26 所示(Takahashi 等，1993)。平均颗粒直径从 0.49—9.15μm 的六种不同类型的 W 粉用以制得孔隙浓度梯度分布的 W 烧结体。这些 W 粉在 H_2 气氛中 1800℃烧结 8h，通过选择适当的粉末粒径和控制预压力可以使烧结体的相对密度控制在 71%—94%，W 烧结体中的闭气孔则通过 1800℃，196MPa 下无包套热等静压 8h 除去，最后，熔融的铜在 196MPa 下通过热等静压使渗入预先热等静压烧结的 W 的孔隙中去，用这种方法制得了 W/Cu FGM。

· p. 319 ·

C/(SiC+C 纤维)FGM 的制造，首先制造含有不同孔隙分数的叠片状碳纤维织物，再在 1500 C 下往叠片中渗入熔融的 Si，最后将其转化为 SiC/C FGM(Kawai 等，1993)。

等离子喷涂多孔层，熔融金属渗人技术

这种方法是通过热等静压将熔融金属渗入到孔隙中去，这种从表面到内部空隙率连续变化的多孔体是通过等离子喷涂制备的。

用这种方法制得了 SS/Cu FGM (Takahashi，1994)。有梯度空隙率的 SS 多孔材料是通过在加热到 550℃的 SS316C 基体上喷射不同颗粒尺寸的 SS316C 粉末(平均粒径 8—315μm)而得到的。所得的多孔喷涂材料在 1000℃下真空热处理 1h 然后和 Cu 一起在 1100℃和 196MPa 下热等静压 0.5h。当熔融的铜渗入到喷射形成的材料的孔隙中后就制得了 FGM 材料。这种 FGM 材料的断面微观结构见图 20-27 所示(Takahashi，1994)。

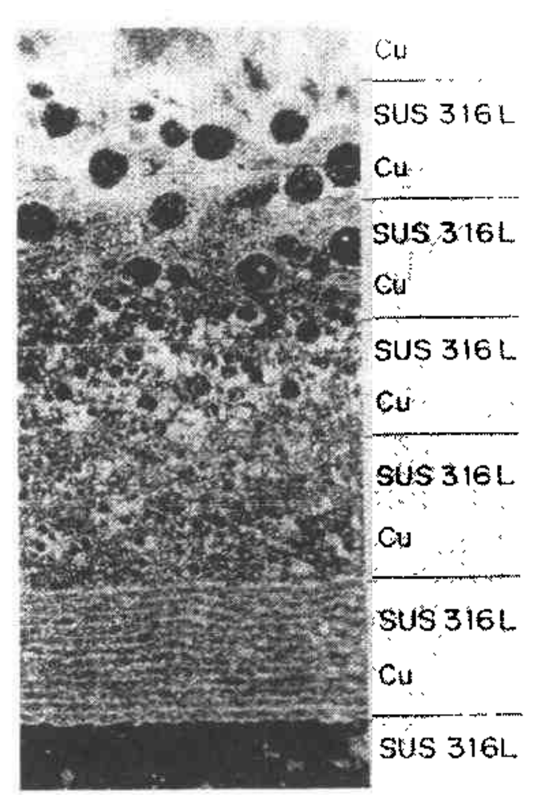


图 20-27 通过等离子喷涂多孔层-熔融金属渗入技术制备 SS/Cu FGM 的断面形貌(Takahashi，1994)。USU：不锈钢

离心浇注技术

由于不同材料的比重差异，离心力能使陶瓷粉末与金属混和物产生成分的梯度分布。SiC/Al FGM 的厚壁环就是由离心浇注技术制造的(Fukui 等人，1991)。在这种工艺中，SiC 粉末(10 Vol%)在 900℃与熔融的 Al 合金混和，熔融的混和物倾倒入旋转的模子里，固化形成 FGM。

· p. 320 ·

20.4.3 固相法

粉末冶金制造工艺伴随同时烧结是制备 FGM 的最常用的固相法。这种工艺在烧结前需要得到两种以上固相材料如粉末或纤维的适当的成分分布。最常用的方法有，以不同的成分制备未烧结的薄片，再将它们按预先设计的成分分布曲线层叠起来，得到材料成分的逐步改变(未烧结薄片叠层法)。然而，最近一段时间，各种各样的可使成分连续变化的成分梯度混合技术被提了出来。

20.4.3.1 得到成分梯度分布的未烧结体的方法

粉料堆积技术

压制工艺如下：选用适当的材料(例如聚合物、金属或陶瓷)，把两种或两种以上的粉末或纤维按所需的成分比混和，在整个压模中混合比是梯度变化的，然后对混和物加压可得到 FGM 的未烧结体。

在离心技术中，原始粉末的混和物被送进快速旋转的离心机的中心，混和物配比是计

算机调整的。已混和好的粉末由于离心力沉积在内壁上(Ilschner,1990)。为了更好地稳定混和粉末的浓度梯度层,在烧结前沉积层轻微预热,并注入热的液态石蜡。FGM 制造过程包括:冷压,脱蜡和烧结。用这种方法,ZrO_2 和 NiCr 合金粉末被混和用于制得 FGM 未烧结体。此未烧结体在 180MPa 下冷压然后 Ar 气氛 1400℃下烧结 3h 以得到 FGM 体材料(Cherradi 等,1993)。

在喷射工艺中,具有不同混和比的粉料的乙醇悬浮液通过转子泵或压缩空气喷咀喷射到预热的基体上,形成的沉积物干燥后得到 FGM 的未烧结体。Kawasaki 等人(1993)研究了用转子泵时混和悬浮液流速的计算机控制,他们发现了获得所需成分分布曲线及所需厚度的 FGM 的必须具备的条件,并制得了 PSZ/SS FGM。图 20-28 画出了他们的实验装置(Watanabe 等,1991)。TiB_2/Cu FGM 未烧结体通过这种技术用 40kPa 的压缩空气制得(Sata,1992)。

· p. 321 ·

粉末渗入技术

金属氯化物被氢气还原后,由化学气相反应生成的金属超细粉渗入到陶瓷粉末堆积中,改变净化气的流速和粉料堆积状态可以很容易地实现梯度的控制,用这种工艺可以制得 Al_2O_3/Ni FGM,如图 20-29 所示(Mori 等,1993)。平均直径 50nm 的 Al_2O_3 粉先制成 100—150μm 的二次粒子,将二次粒子在一个内径 20mm 的石英杯中堆积 5mm 厚,由氢

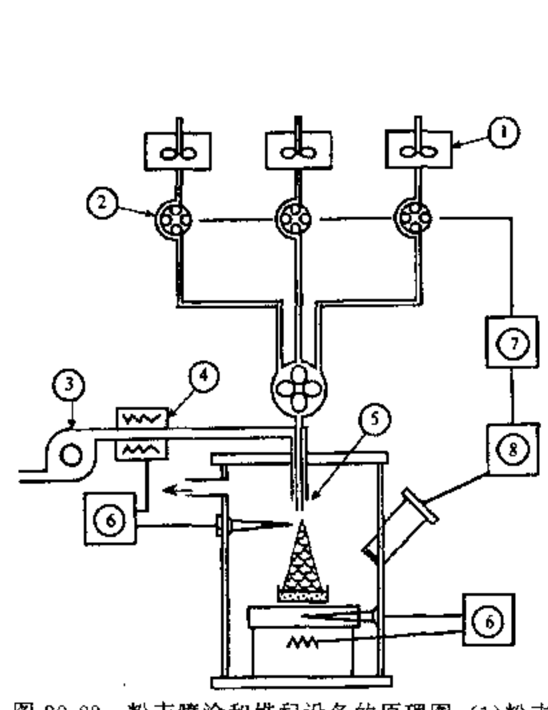


图 20-28 粉末喷涂和堆积设备的原理图:(1)粉末分散体;(2)转子泵;(3)鼓风机;(4)加热器;(5)喷嘴;(6)温度调整器;(7)计算机和(8)图像分析器(Watanabe 等,1991)

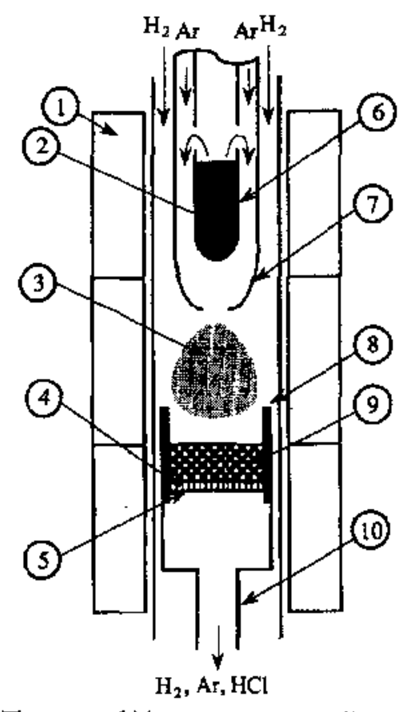


图 20-29 制备 Al_2O_3/Ni FGM 的 CVD 粉末渗入反应器:(1)炉子;(2)$NiCl_2$;(3)Ni 颗粒;(4)石英超细纤维过滤器;(5)多孔基板;(6)汽化器;(7)喷嘴;(8)石英锅;(9)Al_2O_3 层;和(10)支撑管(Mori 等,1993)

气还原氯化镍分子通过布朗运动胶凝在一起并渗入到 Al_2O_3 粉末堆积层中。把混和物在 100—300MPa 压力下等静压，然后在 1300℃下烧结 3h 就得到了 Al_2O_3/Ni FGM，这样形成的 FGM 有控制得极好的组分分布曲线，与理论渗入模拟计算吻合。

浆料工艺

在注浆工艺中，原材料粉末与水溶性粘结剂或可溶于其它溶剂的粘结剂混和形成浆料，浆料由注浆工艺制成薄片，将这些薄片层叠起来就得到了 FGM 未烧结体。一种叠层状 ZrO_2/Ni FGM 就是通过注浆工艺和无压烧结制备的(Takebe 等，1992)。含有 ZrO_2，Ni 和 ZrO_2 与 Ni 的混和物的含水泥浆是用 0.1wt%的氨基聚合电解质制成。制得的泥浆中固相总含量为 50wt%。把泥浆倒入塑料模中制成未烧结的坯体，12 层的这种坯体制成多层坯体在 1400℃下烧成 2h，在最后的制品中几乎观察不到裂纹。

Al_2O_3/ZrO_2 FGM 是通过首先在熟石膏模中连续浇注 70wt%固体含量的 8 种不同浆料，然后在 1550℃下烧成 2h 而制得(Moreao 等，1993；Moya 等，1992)。所得复合材料的相对密度为理论值的 99.4%，用同样的工艺可制得叠层状 Al_2O_3/莫来石 FGM(Moya 等，1993)。用含有不同 Al_2O_3/TiO_2 比的泥浆通过浇注制得了六层的 Al_2O_3/Al_2TiO_5 FGM (Requena 等，1993)。Fukui 和 Nakanishi(1991)认为将含有陶瓷粉末的泥浆离心可以使陶瓷粉按一定的梯度分布。

• p. 322 •

在 SS 棒上用泥浆浸渍技术制得了厚 0.25mm 的 YSZ/SS FGM 涂层(Yamaoka 等，1993)。合成工艺包括首先制备含有 YSZ 和 SS 粉末的五种不同成分的乙醇浆料，然后把 SS 棒依次浸入浆料中，再经 CIP 和 HIP(196MPa，1200℃)处理后得到最终的 YSZ/SS FGM，对于这种特殊的情况，热应力分析计算给出成分分布函数指数 n 为 2，这种方法最适合在曲面上形成 FGM 涂层。

在用流延成型工艺中，含有原材料粉末、粘接剂、塑化剂、反絮凝剂及溶剂的料浆用刮刀设备均匀地涂在基体膜上得到未烧结的薄片。含有不同成分的薄片叠成多层体经干燥、脱脂、烧结得到 FGM。为了避免烧成中开裂，精细调整粘结剂成分和粉料粒径是必要的。用这种技术制得了叠层状(5 层)ZrO_2/Ni FGM(Takemura 等，1990)。

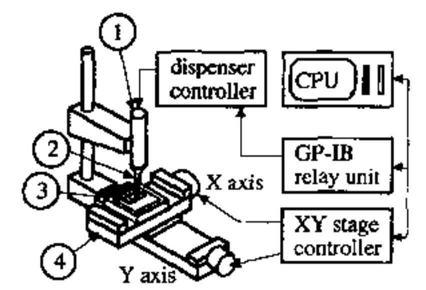


图 20-30 制备循环改变组分压电 FGM 的装置：(1)分散器；(2)喷嘴；(3)FGM 片；(4)X-Y 载物台(Kawai 和 Miyazaki，1990)



图 20-31 压电 FGM 薄膜的结构，每个界面成分都是梯度分布的(Kawai 和 Miyazaki，1990)

图 20-30 表示了制备压电陶瓷驱动器 FGM 板的设备(Kawai 和 Miyazaki，1990)。第一片由刮刀成型工艺制得，干燥前在第一片上制备的第二片是通过交替改变装有两种原料的两种料盒得到的。两种料浆在两片的边界上混和形成成分梯度区，如图 20-31 所示。

设计这种周期性变化的 FGM 结构可以很容易地控制其压电性质。

在两种组分互相渗入的体系中，在把它们注入容器并互相渗入时通过连续改变两种浆料的混合比，可以得到成分梯度分布的块层，Al_2O_3/Ni 体系块层是由这种渗入工艺制得的(Iwata 等，1992)。

FGM 可以经简单沉降后，烧成或热压制得，这其中的规律是利用悬浮料浆中陶瓷和金属颗粒之间或大颗粒与小颗粒之间不同的沉降速度。50/50 体积比的 Al_2O_3 和 NiAl 粉混和并仔细拌匀，在沉降槽中进行沉降。溶剂挥发，剩余物被干燥，样品在真空中 1500℃下热压 4h 得到 Al_2O_3/NiAl FGM。粒子表面的湿度和拌匀的程度极大地影响着最后的结果(Miller 等，1992)。Al_2O_3/W FGM 是用相似的工艺制得的(Chu 等，1993)。

• p. 323 •

20.4.3.2 烧结方法

常规烧结和高压烧结技术

由于两种原始粉体烧结特性及混合比的不同使通过烧结制备 FGM 的常常在烧结体上出现裂纹。Watanabe 等(1991) 通过调和细的和粗的颗粒尺寸级配控制了粉料混和物的收缩。

Rabin 和 Heaps(1993)用如图 20-32 所示的粉末制造工艺制备了 6 层的 Al_2O_3/Ni FGM。在模具中连续放入粉末混和物制得梯度坯块，再在 140MPa 下 CIP 处理，Ar 气氛 1400℃下烧成 3h，或低于 10MPa 压力下 1300℃热压 1h 烧成，或 100MPa、1350℃热等静

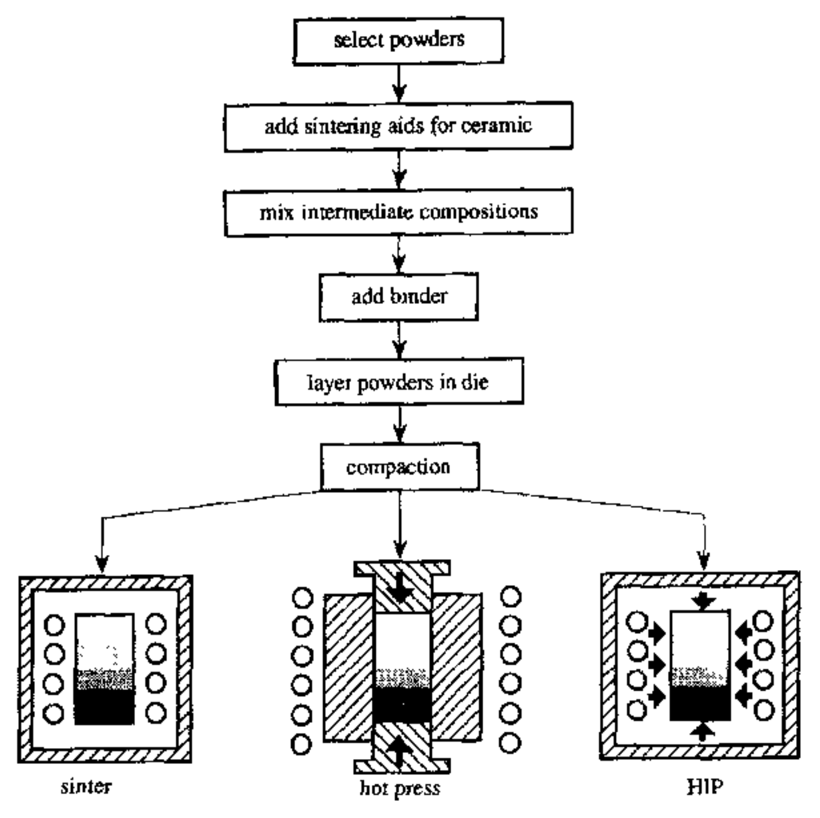


图 20-32 通过烧结制备 FGM 工艺步骤示意图(Rabin 和 Heaps，1993)

压烧成。他们得出结论：为了制得性能最好的FGM，粉料尺寸比的仔细选择与控制及制备适当的成分分布曲线是必须的。

在叠层状MgO/Ni FGM的例子中，通过先1320℃真空烧结再在1300℃、28MPa热压烧结制得了成分分布函数指数n为1的制品(Yuan等，1993)。Tang等(1993)对YSZ/Mo FGM进行了热应力分析并得到结论：成分分布函数指数n为1.6最佳。他们在这些发现的基础上通过1500℃的真空和热压烧结制得了15层的FGM。各种各样的陶瓷/金属体系叠层状FGM通过热压法制得。举例来说，YSZ/SS(Kawasaki和Watanabe，1993)和Si_3N_4/超合金(Hulsmann和Bunk，1993)，SiC-AlN/AlN/Mo FGM在1850℃、200MPa下热等静压法制得(Kawasaki等，1993)。

• p. 324 •

温度梯度烧结技术

如果制备FGM中所用原料的烧结温度有极大的差异(例如陶瓷/金属体系)时，由于每种原料的收缩特性不同，应用单一的烧结温度不能得到性能良好的烧结体。要解决这个问题，含有大量高温烧结原料的部分应在较高温度下烧成，同时含有大量较低烧结温度原料的部分应在低温下烧成。也就是说，要在预设的温度梯度下实现烧结。获得这种温度梯度的一种途径是用激光束或红外线束作为附加热源照射放在烧结炉里的样品的一端。

通过使用温度梯度烧结也可能获得密度梯度。Kawasaki和Watanabe(1990)在空气中1h烧成了柱状PZT粉末坯块，他们在样品的一端用红外灯加热，在自材料表面5mm深度范围内形成了150℃的温度梯度。所得的烧结体在上部有较高的密度，下部有较低的密度，这种密度的差异在材料内部形成了压电性能的连续变化。

等离子激发烧结技术

等离子激发烧结中，在欲烧结的粉料中施加瞬时脉冲电流以激发粉料粒子之间的空隙里产生电流放电，由这种放电所产生的热可以成功的完成烧结。这种电流放电使粉料表面得到纯化和激发。这种方法只需相对较短的烧结时间，因此可以很容易地控制晶粒生长。这种方法也适合于低熔点材料的烧成(Bennett等，1968)。

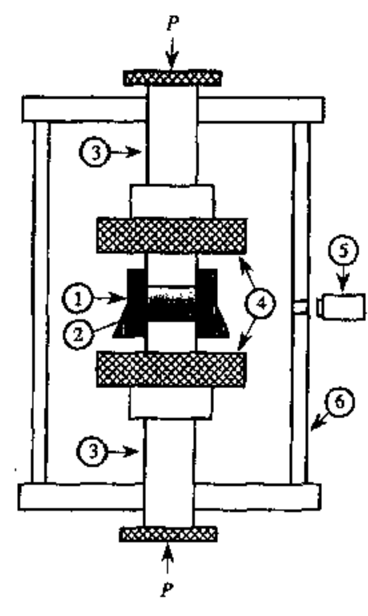


图20-33 具有特殊形状石墨基座的温度梯度等离子烧结设备的原理图：①石墨模具；②FGM；③压头；④石墨板；⑤高温计；⑥真空室(Omori等，1994)

用这种技术制成了YSZ/SS410体系叠层状FGM(8层)，这两种原料的烧结温度有很大差异。在制备过程中，用一个特殊形状的石墨电阻发热体将YSZ一端加热到了1200℃，而SS一端加热到1000℃，以获得温度梯度(Omori等，1994)。PSZ/TiAl FGM(5层)(Kimura和Kobayashi，1993)与PSZ/Ti FGM(Abe和Hashimoto，1991)也由同样的工艺技术制得，图20-33表示了这种温度梯度等离子烧结设备的示意图。

20.4.3.3 自蔓延高温合成法(SHS)

这种技术是在超过2000—3000℃的温度利用放热反应快速获得反应产物。由于快速的反应过程阻止了原

子的扩散因此有可能实现成分梯度，在 SHS 过程中加压(水压、气压等)就可以实现致密复合材料的合成。

• p. 325 •

气体反应烧结技术

Ni 粉和 Al 细粉(0.42μm)在 N_2 气氛中利用 Al-N_2 的放热反应而烧结获得 AlN/Ni FGM。用类似的技术也可以制得 AlN/Al FGM(Atarashiya 等，1993)。

静水压 SHS 技术

以 TiB_2，Ti，B 和 Cu 为原料，用这种技术制备了 TiB_2/Cu FGM(Sata，1993)，利用自动喷射和堆积设备，这些粉料被喷射到 Cu 的基片上，堆积的坯块在常温和 58MPa 的静水压下点火燃烧，在 Cu 基体上得到了厚 1mm 直径 30mm 的 TiB_2/Cu FGM。

Radhakrishnan 等人(1993)用混合比 80/20 并添加了 20wt%—30wt%Cu 的 Ti，B 混和物通过 SHS 工艺得到了块体材料。在燃烧合成过程中，熔融的铜由于重力作用其分布在块体材料内连续变化。经 1080℃和 140MPa 的 HIP 处理，他们得到了致密的 TiB_2/Cu FGM。TiC/NiAl FGM 层可以在 TiC 和 NiAl 的连接处由 Ti，C，Ni 和 Al 粉经 SHS 工艺制得(Kudesia 等，1992)。

气压燃烧烧结技术

首先原材料在 250MPa 下冷等静压制成坯块，然后在真空下密封到玻璃容器内。然后玻璃容器被放入堆放在 HIP 设备里的石墨坩埚中含有 Ti 和 C 粉的引燃介质中。接着，容器在 Ar 气氛和 100MPa 下被加热到 700℃，装在容器内的物质开始点火燃烧(Miyamoto 等，1990)。TiB_2/Ni，TiC/Ni，Cr_3C_2/Ni 和 $MoSi_2$-SiC/TiAl 是用这种气压燃烧烧结技术制备 FGM 的一些实例(Miyamoto 等，1992)。

20.4.3.4　马氏体相变技术

• p. 326 •

Watanabe 等人(1993)尝试过用晶体学转变制备 FGM。在塑性形变作用下，奥氏体不锈钢(Fe-18Cr-8Ni)中的顺磁相转变为铁磁性的 α' 马氏体相。马氏体相的量随变形(应变)增大而增大，于是变形的奥氏体不锈钢的磁饱和强度随应变的增大而增加。利用这种现象，通过不锈钢的不均匀变形可以得到磁性梯度函数分布。图 20-34 表示用于形变的 SS304 样品。图 20-35 描绘了样品中形变和磁饱和强度的关系。

20.4.3.5　扩散与反应技术

近来研究的一种陶瓷马达是通过将两个不同压电常数的平板在 1200℃下扩散连接 3—5h 制得的。这种尝试是用 PZT-Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 体系进行的。两层平板间的梯度组分层可以降低马达内的残余应力，从而阻止裂纹的形成(Kawai 等，1990)。

在材料表面进行化学反应也能制备 FGM，在改善碳材料抗氧化性的尝试中，碳材料基体在硅粉中加热到 1450℃保温 3h，在基体表面形成了 C/SiC FGM。

Al_2O_3 和 Al_2O_3 能够通过一种过渡液相反应工艺联接起来(Glaeser 等人，1993)。在此过程中，两层 Al_2O_3 之间放入了 Cu-Nb-Cu 箔片，部分箔片是熔融的。真空 1150℃热压下，熔化的箔片与两侧的 Al_2O_3 都发生反应，在边界处形成梯度组分分布。

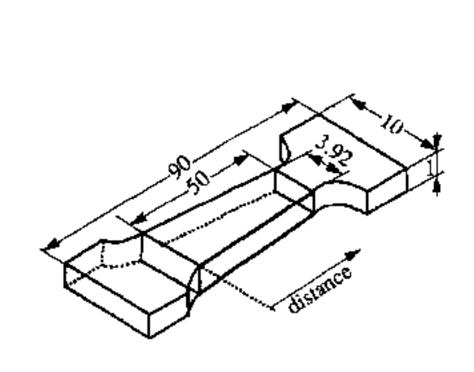


图 20-34 用于形变测试的 SS304 样品的一个示例;尺寸以毫米为单位(Watanabe 等,1993)

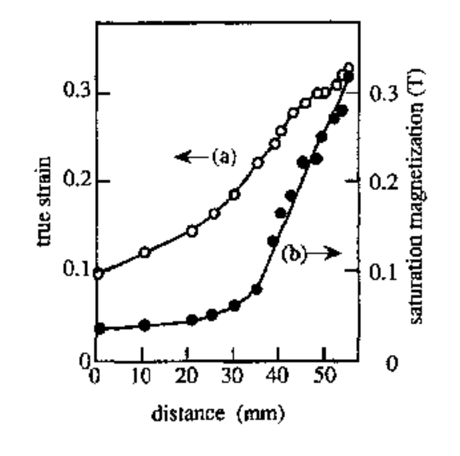


图 20-35 SS304 的(a)塑性应变和(b)饱和磁化强度的分布(Watanabe 等,1993)

Al 中加有 10,30,50wt.%SiC 的粉末混和物放入到一个聚焦在因康镍 625 合金基体上的连续波 CO_2 激光束中。粉末混和物在基体上熔化形成 FGM(Jasim 等,1993)。

20.5 梯度功能材料的特性及未来的发展

FGM 曾用来降低有巨大温差的热障材料的热应力。有过许多关于 FGM 的研究,主要集中在材料的热学和机械特性方面。可是,在认识到 FGM 的先进性后,它的应用迅速增加。FGM 被证实是除了有利于机械学应用(例如高温环境下的结构材料)外,还扩展到了电子学、光学、核、生物医学及其它领域。本节介绍 FGM 的各种特性同时讨论 FGM 的未来可能性。

• p. 327 •

20.5.1 热稳定性(温度梯度下成分分布随时间的变化)

当 FGM 用作空间飞行器的热障材料时,它将承受内部高达 100℃/mm 的温度梯度。结果是温度梯度导致大量的热扩散,FGM 内的成分梯度随时间的延长而发生变化。

用有限差分法分析了 TiC/Ti 和 V_2C/V FGM 中由热扩散引起的成分分布变化。TiC/Ti FGM 中的碳化物浓缩在高温端而 V_2C/V 中的碳化物浓缩在低温端。其结果是预言了碳化物层和金属层的**分**离(Aihara 等,1990)。

通过等离子双喷口喷涂工艺制得的 PSZ/NiCrAlY FGM 被发现是稳定的,并提供了在 1200—600℃的温度梯度场中性能优异的保护涂层(Shinohara 等,1990)。热稳定性极大地依赖于系统的组成,陶瓷/陶瓷体系有极好的高温稳定性。举例来说,SiC/C FGM 在 1500℃表现出极好的稳定性。

20.5.2 隔热特性

为了确定热扩散系数,在对多层样品进行分析的基础上,N. Araki 等人(1993)对瞬时加热的 FGM 材料中的温度特性推导出了一个解析算法。隔热特性用如图 20-36 所示的设

备测定，氙弧灯(额定值1安培，最大输入功率30kW)被用作热源加热样品的一个表面，另一个表面通过铜质样品夹用液氮冷却。这种情况下热流量为0.7MW/m²，用这种方式模拟出最高温度1727℃，温差1000℃的环境，通过样品夹的热流量由沿着样品夹中轴线等距放置的三支热电偶测得。

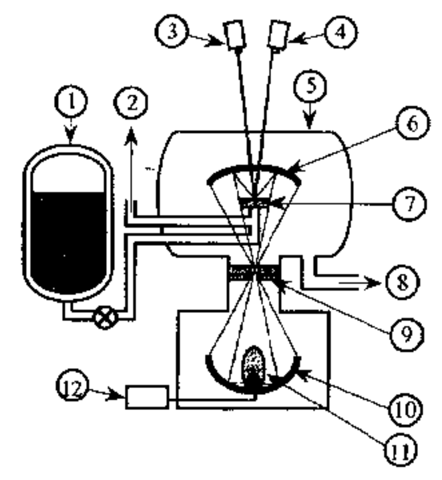


图 20-36 在样品中产生巨大温差的测试设备的原理图：(1)液 H_2 或液 N_2 罐；(2)通到排气管；(3)TV 摄像机；(4)辐射高温计；(5)真空容器；(6)镜子；(7)样品；(8)真空泵；(9)快门；(10)镜子；(11)Xe 弧灯；(12)直流电源(Kumakawa 等，1990a)

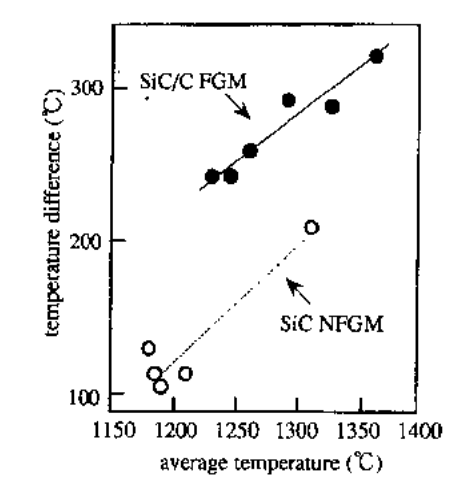


图 20-37 CVD SiC/C FGM 和 CVD SiC 涂层(0.4mm 厚)间的温差与 0.7MW/m² 热流量稳定加热条件下的平均温度间的关系。其中，T_s=1427℃，T_b=1027℃(Sasaki 和 Hirai，1990)

在稳态加热条件下测量了代表隔热材料特性的有效热传导系数 K_{eff}，K_{eff} 可表示为

$$K_{eff}=\frac{q}{(T_s-T_b)/d} \qquad (20\text{-}4)$$

· p. 328 ·

式中，q 是样品内部的热流量，d 是厚度，T_s 是样品顶部表面温度，T_b 是底表面温度。

Sasaki 和 Hirai(1990)测量了由 CVD 方法在石墨片上形成的 SiC/C FGM 及 SiC 涂层中的温降(参见 20.3.3.1)，如图 20-37 所示，随着样品温度的增加温差也在增加。SiC 样品的温差在 100—200℃之间，而 SiC/C FGM 的温差是 230—310℃，这种差异表明 SiC/C FGM 更为优良的隔热特性。

在评价隔热特性时，在稳定热流及冷却条件下测定的有效热传导系数常被用作一个判据。然而，Matsuzaki 等(1993)为了模拟更为现实的环境条件，采用了稳定热传输模型，并估算了对流加热条件下 FGM 的厚度及其成分分布。

20.5.3 抗热疲劳及抗热冲击性

用作超高温结构材料的 FGM，当其表面被快速加热和冷却时材料内部会产生变化的热应力。评价 FGM 的热阻及抗热冲击性需要一个高热流量的热环境。于是氙灯或激光被用来对样品中需要的部位加热。评价氧化环境下的抗热冲击性，有时也用燃烧炉试验。

用图 20-36 所示的测试设备，可得到最大 5MW/m² 的热流量，通过打开或关闭反射

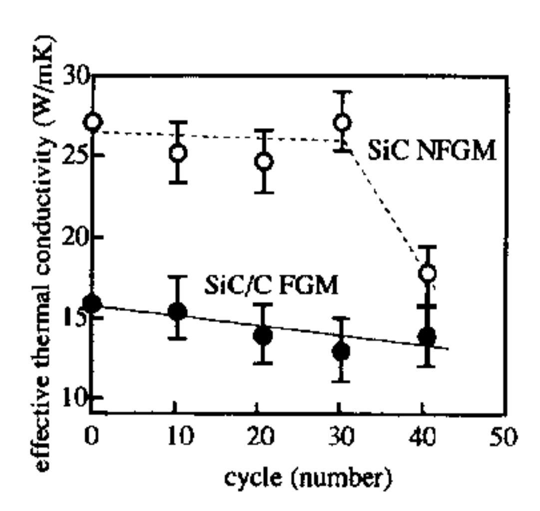


图 20-38　对于用 CVD 法制备的 SiC/C FGM 在 0.7MW/m² 的热流量下有效热导率与循环加热之间的关系(Sasaki 和 Hirai,1990)

器间的快门可以实现循环加热以引起热疲劳。图 20-38 描述了周期性加热可以引起 CVD SiC/C FGM 和非 FGM SiC 材料的有效热传导系数的下降。有效热导系数下降,则样品中有可能形成裂纹。实际上,对一个非 FGM 的 SiC 样品,30—40 个热循环后在 SiC 涂层和石墨基片的边界处就观察到了一些裂纹。热循环由真空下加热上表面到 1427—877℃,同时加热下表面到 927—627℃构成。这一循环的热流量为 0.7MW/m²,裂纹的出现被认为是由于循环加热而造成。相反,CVD SiC/C FGM 样品却没有出现裂纹或破坏的迹象(Sasaki 和 Hirai,1990,1991;Kumakawa 等,1990)。

• p. 329 •

对 CVD SiC/C FGM 涂层中热疲劳和微观结构的关系进行了研究。涂层是用 $SiCl_4$ 和 CH_4 作气体源通过 CVD 方法在石墨或 C-C 复合材料基片上沉积而成的。在 40mol%—60mol%C 时存在着大量尺寸约 10μm 的孔洞提供了应力松弛,因而阻止了开裂。这些孔被认为是改变气体源浓度时伴随产生的晶体生长机制的改变造成的。由于这种原因,有气孔的 SiC/C FGM 比单一涂覆的 SiC 样品有更高的热阻和更长的热疲劳寿命(Sasaki 等,1989;Sohda 等,1993)。

用图 20-36 所示的设备测量了四种类型 FGM 样品的热疲劳特性:SHS 制备的 TiB_2/Cu,气压燃烧烧结制备的 TiC/Ni,低压等离子喷涂制备的 PSZ/NiCr,和 CVD 法制备的 SiC/C-C。明显可以看出 FGM 层不仅可以防止涂层的剥落而且可以阻止微裂纹的扩展(Kumakawa 等,1939)。

Cu 基片上由低压等离子喷涂制备的 YSZ 顶层和喷涂制备的 Ni-20wt%Cr 合金底层组成的 FGM 膜有极好的热疲劳性能。即使重复放置于激光中(5kWCO_2 激光,温度梯度 400℃/mm),这种薄膜也有极好的隔热性能,更有极好的热阻(Shimoda 等,1990)。类似地,由等离子喷射工艺在 SS 基片上制得的 YSZ/NiCrAlY FGM 层与单一的 YSZ 层相比较有优良的抗热冲击性能。

Watanabe 和 Kawasaki(1992)制造了一个燃烧器加热设备并评价了 FGM 的热和力学性能。样品两端的温度差由在陶瓷一侧用燃烧焰(H_2+O_2,C_3H_8 等)加热,同时用水冷却另一侧而产生。使用这种设备,就重复加热和冷却对由热压制得的 YSZ/SS FGM 的影响进行了研究。发现由于剧烈的温度梯度而在 YSZ 一侧产生裂纹的临界表面温度为 1027℃,通过热应力分析研究了裂纹出现与成分分布间的关系。上凸的成分分布曲线(n=1/3)表示扩展裂纹的倾转。

n 值为 1 和 0.5 的由气压燃烧烧结制备的 Cr_3C_2/Ni FGM(参看 20.4.3.3 节)经过了燃烧加热试验,结果表明这种 FGM 经受表面温度高达 900℃,而通过 FGM 温降约 750℃(Tanihata 等人,1993)。

· p. 330 ·

Cherradi 等(1993)对由离心工艺(参见 20.4.3.1 节)制备的 PSZ/NiCr FGM 用 C_3H_8/O_2 火焰进行了加热试验。采用周期间隙 3—6s 的 350—1450℃循环加热的热疲劳测试表明 FGM 有明显的优异性能,有机溶液沉积再经 1500℃热压制得的功能梯度 Al_2O_3/NiAl 在经受 C_3H_8 火焰 30—815℃周期加热 100 次后,表现出良好的抗热冲击性(Miller 等,1992)。

在其它疲劳研究中,用 EB-PVD 法(参见 20.4.1.2)在超合金基片上制得了一块 70%理论值均一密度的标准样品及一个从表面到金属陶瓷界面密度在 70%—84%理论值连续变化的测试用 PSZ FGM 膜,两块样品都用 0.4 马赫的燃烧装置进行了从室温到 1150℃的一小时热循环测试。标准样品的破坏被认为是由于材料不断受损、局部开裂和快速剥落,相反,FGM 样品表现出极其优良的性能(Fritscher 和 Schulz,1993)。

用烧结渗入技术制造的 W/Cu FGM(Takahashi 等,1993)(参见 20.4.2.5)对降低热应力的能力进行了研究,在 Ar 气氛中 800—300℃温度范围加热和冷却重复了 10 次。结果表明,有极大降低热应力潜力的 W/Cu FGM 可以在暴露到等离子束、离子束或电子束等的材料中得到应用。

为了在融接应用中发展等离子体表面加工材料,测定了在石墨基片上沉积的 CVD SiC/C 和 TiC/C FGM(1mm 厚)的热阻。通过电子束照射系统和粒子束工程设备使用了持续数秒高达 70MW/m 的表面热流(M. Araki 等,1994)。两种涂层都经受住了高达 1500℃的温差而没有开裂或熔化。另外,用各种研究方法对各种类型的 FGM 进行了许多抗热冲击性的研究,这些研究证明了 FGM 的有效性。

Erdogan 和合作者(Erdogan 和 Qzturk,1993;Erdogan 和 Wu,1993;Erdogan 和 Chen,1993)研究了 FGM 涂层的断裂力学。Kokini 等(1993)研究了裂纹形成和扩展的机理。只是,本章不讨论这些研究的细节。

20.5.4 对极端环境变化的抵抗力

对 FGM 进行研究的一个主要目标是发展可以用在宇宙飞船的外表面或发动机上的结构材料,在这些应用中,正确地评价材料在极端恶劣环境下的性能变得十分重要。

20.5.4.1 高温超声速气流

Wakamatsu 等人(1993)研制了可以产生 3 马赫气流的设备,作为一种标准气体,气流中含有约 21Vol.%的氧气。这个系统有一个 2727℃的滞流温度和 1.5MPa 的滞流压力,这是由于燃烧 H_2,N_2,O_2 的混和气而产生的。FGM 样品被放入这个测试设备中,测试其经受这种极端高速和高温环境的能力。

为了测试火箭鼻锥的模拟组分,用树脂基碳纤维组成的网状三维结构纺织物制成了直径 50mm 半球形的 C-C 复合材料(Sohda 等,1993),然后在 C/C 复合材料上用 CVD 渗入法涂覆了一层 SiC/C FGM,同时用 CVD 法在 Si/C FGM 上涂覆一层厚 100μm 的 SiC 层(参见 20.4.1.1 节)。这些样品放入约 1627℃的超声速气流中 60s 的时间,图 20-39 表示了这一测验。普通 SiC 涂层样品只放人一次就破裂了,然而在 C-C 复合材料和 SiC 涂层间由 FGM 层保护的样品即使在 10 次循环之后也没有明显可察觉的结构变化。测试中只

有极小的重量损失。

• p. 331 •

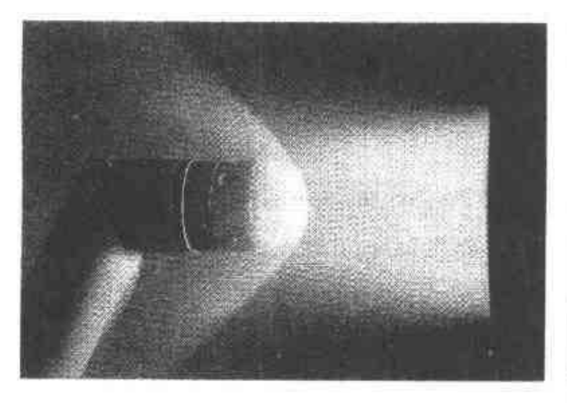


图 20-39 高温超声速气流中的直径为50mm 半球形的 CVD SiC/C FGM 鼻锥(Sohda 等,1993)

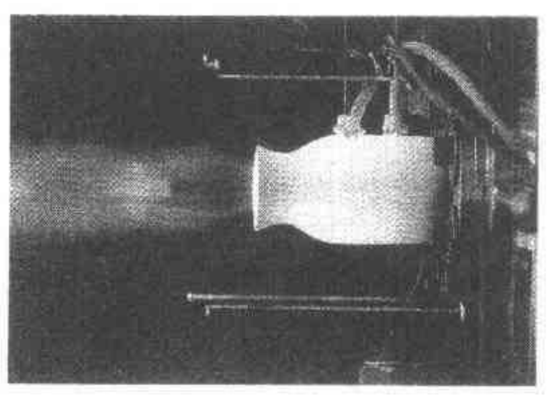


图 20-40 由 CVD SiC/C FGM 涂覆 C-C 复合材料制备的火箭燃烧器模型的点火实验(Suemitsu 等,1993)

当 FGM 用作燃烧喷管壁或飞船的支撑件的一部分时,高温壁的远端常常是用液氮冷却的,这种应用中的 FGM 必须具有安装主动冷却通道的结构。

在 1200℃和 20MPa 下热压 2h 制得的带有扩散焊的 TiAl 冷却结构和 11 层 PSZ/TiAl FGM 测试样品放置在由上述装置产生的高温超声速气流中(热流量约 4MW/m)(Matsuzaki 等,1993)。测试表明这种样品有极好的特性。

20.5.4.2 火箭双推进剂燃烧气流

为了评价作为火箭燃烧器使用的 FGM 对燃烧气体的承受能力,进行了高温环境下的测试。测试中使用了四氧化氮气(NTO)和单甲基肼(MMH)(NTO/MMH = 1.76)(Kuroda 等,1992)。

由通过 CVD 法涂覆了 SiC/C FGM 的树脂基 C 纤维织物制造了火箭燃烧器形状的 C-C 复合材料。燃烧器模型放入火焰中 55s,如图 20-40 所示。外壁最高温度是 1377—1627℃,内壁最高温度则为 1667—2027℃。两次加热,并在每次加热后用液氮以 10g/s 的速度冷却,未观察到测试模型的破坏。在这些测试中,FGM 火箭燃烧器表现出极好的性能(Suemitsu 等,1993)。

• p. 332 •

FGM 在其它现实环境中也得到研究。比如等离子弧加热测试、腐蚀测试、电弧加热风洞测试、高温旋转测试、柱状高压推进室测试等。

20.5.5 抗氧化性和抗腐蚀性

当在基体上涂覆一层抗氧化膜时,涂层的梯度性能不仅能有效地松弛在基体的涂层界面处产生的热应力,也能有效地防止微裂纹的产生。这是由合成薄膜结束后冷却阶段在表面层引入的压应力造成的,这些现象改善了材料的抗氧化性。

在 800℃的大气中检验了在石墨基片上通过石墨和气相 SiO 发生化学气体反应制备的 SiC/C FGM 的抗氧化性。与初始的石墨相比 SiC/C FGM 表现出优良的抗氧化性(Fujii

等，1992）。类似地，在各向同性石墨基片上通过石墨和硅粉反应制得的 SiC/C FGM 在 1400℃下也有极好的抗氧化性，重量损耗率只有最初石墨的 9%（Yamamoto 等，1993）。

表面涂覆用 CVD 工艺制得的 30μm 厚的 C/SiC FGM 及 100μm 厚的 SiC 的 C-C 复合材料的抗循环氧化性显著增加。实验中热循环的温度范围在 350—1525℃间（Kude，1993）。

在 1300℃的空气中研究了涂覆有 SiC 或 TiC/SiC FGM 的碳纤维增强陶瓷的氧化速率。结果表明涂覆有 TiC/SiC FGM 的陶瓷有优良的抗氧化性（Kawai 等，1990）。

研究了在 SiC/C FGM 涂覆的 SiC 纤维基片上通过 CVI 方法制备的 SiC-SiC 复合材料的强度和抗氧化性（Agullo 等，1993）。研究表明 FGM 涂层很适合于在高温氧化气氛下改善 SiC-SiC 复合材料的韧性。

为了用于水的热化学分解循环（UT-3），用 CVD 方法在不锈钢 SS304 上制得了 SiC/TiC FGM。在 UT-3 循环中，材料必须经受特殊的环境，如超过 1000℃的高温和有 Br_2-O_2-HBr 的腐蚀性气氛。与单一涂覆 TiC 或 SiC 的 SS 相比，无论等温还是热循环测试，TiC/SiC 涂覆的 SS 的抗腐蚀性有极大的改善（Sasaki 等，1993）。

20.5.6 电性能

通过波的传播分析研究了沿平板厚度方向材料性能连续改变的压电 FGM 片。振动的频谱、能量传输速度、机电耦合常数和模式类型通过这种分析得到确定。结果表明，梯度性质可以极大地改善表面波器件的有效性（Tani 和 Liu，1993）。

· p. 333 ·

图 20-41 比较了传统压电器件和 FGM 压电器件的结构（Kawai 和 Miyazaki，1990）。图 20-41（b）表示了由两种压电陶瓷组成的 FGM 压电陶瓷器件，A 片[$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.5}$-$(Ti_{0.7}Zr_{0.3})_{0.5}O_3$]有高的压电模数和低的介电常数，B 片[$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})_{0.3}O_3$]有低的压电模数和高的介电常数。试片的尺寸为 25mm×5mm×0.65mm。常温下施有 100V 电压时有 60μm 的弯曲位移。这种成分梯度提高了器件的耐久性和可靠性。

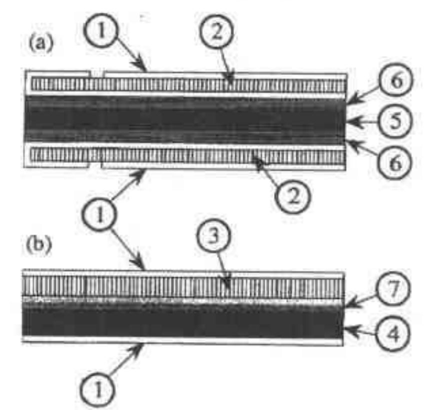


图 20-41 压电马达的结构：(a)传统双压电晶片型执行元件和(b)FGM 执行元件；(1)电极；(2)压电陶瓷；(3)高压电常数的 PZT-NiNb(A 片)；(4)低压电常数的 PZT-NiBNb(B 片)；(5)金属片；(6)接合剂；(7)FGM 层(Kawai 和 Miyazaki，1990)

Kawasaki 和 Watanabe（1990）制得了密度梯度变化的 PZT 片（参见 20.4.3.2），并发现由于密度梯度而产生了一种弯曲振动模式。

20.5.7 热电性能

下式定义了热电品质因数 Z：

$$Z = \frac{Q^2}{\kappa\rho} \tag{20-5}$$

式中，Q 是塞贝克系数，ρ 是电阻率，κ 是热导率，所有这些参数都与温度密切相关。

设计热电转换设备的一个问题是 Z 的温度依赖性。在设备测试中，Z 随温度变化，因此在整个设备中得不到 Z 的最大值。惯用方法是用几种不同的材料接合在一起制得这个设备。每种材料在特定的温度范围下有高的 Z 值，然而，这种接合型的设备在接合点上的 Z 值有突变，从而产生大量的珀尔贴(Peltier)热，降低了输送效率。如果可以设计一种材料内部 Z 值随温度分布而变化的功能梯度型设备，就可以大大降低珀尔贴热的产生从而提高输送效率。

举例来说，如图 20-42 所示，在 n 型 PbTe 中 Z 有最大值的温度随载流子的浓度变化(Goff 和 Lowney，1976)。通过连续改变材料中掺杂质或载流子浓度可能设计出一种在整个温度梯度范围内都有极高 Z 值的材料。

• p. 334 •

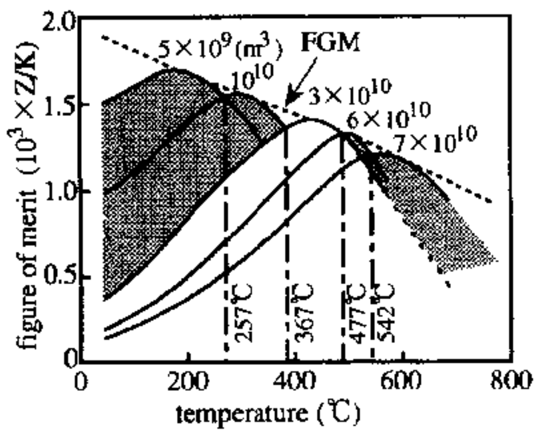


图 20-42 n 型 PbTe 的品质因数(Z)随载流子浓度和温度的变化；虚线说明了 FGM 的 Z 随梯度载流子浓度的变化(Nishida，1993)

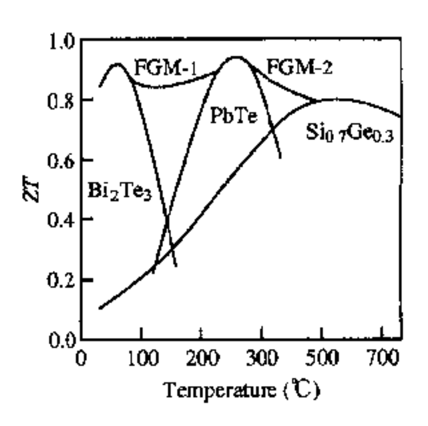


图 20-43 由 Bi_2Te_3-PbTe-Si0.7Ge0.3 体系设计的 FGM 的 ZT 值与温度(T)的关系(Hirano 等，1993)

设计了一种 Bi_2Te_3-PbTe-$Si_{0.7}Ge_{0.7}$类型的 FGM 工作在 27－1027℃的温度梯度下，计算了理想 FGM 的 Z 值。结果表明，FGM 的热电传输效率比 $Si_{0.7}Ge_{0.3}$高 29%(Hirano 等，1993)。设计的 FGM 示于图 20-43。

热电 FGM 在未来的能量转化系统中可能起重大作用，如高效的热电/热离子复合直接能量转化系统(HYDECS)(Niino 和 Chen，1993)。图 20-44 概括了 HYDECS 的概念。能量源是太阳能或核能。这样的一个能源系统可以经受从室温到 1700℃的温差。在这样的一个系统内应用梯度功能材料，在尝试着降低设备内部产生的热应力的同时，要在整个温度范围内获得最高的能量转化效率(超过 40%)。传统均一材料的能量转化机制只在一个狭窄的能量段有效，而 FGM 可以在一个相当宽的能量段完成这项任务，应用 FGM 可以期待能量转化效率有惊人的提高。

20.5.8 磁性能

Osaka 等人(1990)用化学镀工艺制得了 CoNiReP FGM 膜(参见 20.4.2.1 节)。在膜中沿厚度方向晶体结构从无规取向的 f.c.c. 结构转变到(002)取向的 h.c.p. 结构。他们报

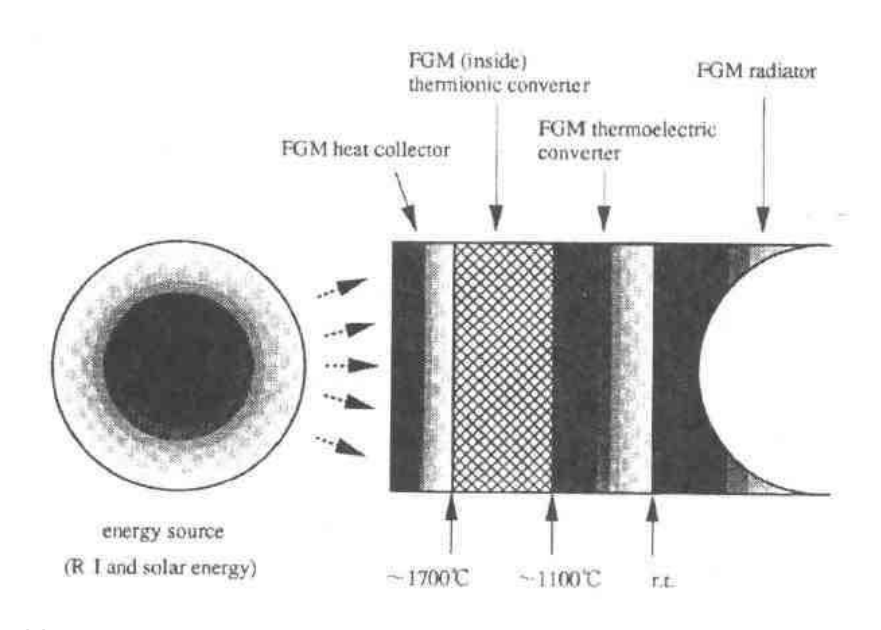


图 20 44　使用 FGMs 的混合直接能量转化系统的原理(Niino 和 Chen,1993)

道说,通过改变膜的成分和结构,可以得到高密度的磁记录介质。通过对 SS304 奥氏体不锈钢(Fe-18Cr-8Ni)进行梯度的不均匀变形制得了磁性 FGM(参见 20.4.3.4)。磁性 FGM 与磁传感器配合可以用作位置测量设备。比如,它可用在自动聚焦相机中检测聚焦点(Watanabe 等,1993)。

20.5.9　光学性能

• p. 335 •

1965 年,Kawakami 和 Nishizawa(1965)提出了一种折射率连续变化的光学纤维以提高其输送能力。它在芯部有高的折射率而外壳有低的折射率,这种类型的光学纤维被称为梯度折射率型光学纤维(GI 型),GI 型的光学纤维可以传输的信息是分段折射率型光学纤维的 10 倍以上,历史上,GI 型纤维是成功应用梯度性能概念的第一个例子。

具有梯度折射率的玻璃可用作复印机的透镜或视听盘的光学元件,可以期望将来这种玻璃可以完全应用于光学通信或光学积分电路领域。有梯度折射率的防反射膜可用作核聚变中激光光学系统的防反射设备,在厚度方向有一定折射率分布并允许光线在此方向聚焦的 Si-O-N 型薄膜透镜得到了研究。

大部分商业应用的聚合物光学纤维是分段折射率型的,其带宽约 5MHzkm。相对照来看,一个从外围到芯部折射率逐渐变化的梯度折射率聚合物光学纤维的带宽近似有 1GHzkm,是分段折射率聚合物光学纤维的近 200 倍。这种梯度折射率纤维是由界面凝胶共聚工艺制备的(参见 20.4.2.3)。梯度折射率光学纤维传输的最小损耗在 688nm 波长处是 56dB/km,在 780nm 波长处是 94db/km。这种纤维的拉伸强度为 $1600kg/cm^2$(Koike,1992)。通过相似的工艺用梯度折射率光学纤维研制了一种同时聚焦的双焦点接触式透镜(Koike 等,1989)。这些透镜现在正进行着临床测试。

• p. 336 •

20.5.10 其它性能

为了使人造材料可以在人体内共存，迫切地需要材料的有机接合，使人体与材料的边界区域具有功能梯度结构。

Ti-Al-V 是已知的与人体兼容性很好的合金，并被广泛用作为人造骨骼和关节。然而把它们与人体骨骼相连仍存在问题。可是，一种新型的以 Ti-Al-V 作基体的植入材料已经制成。这种材料涂覆一层 Ti-Al-V 球使其变得多孔，然后用等离子喷涂工艺涂覆一层有生物活性的羟基磷灰石(HAP)。随着时间的变化骨骼组织慢慢渗入，在骨骼和植入材料间形成梯度结构。结果在人体组织和无机材料间得到了较好的接合(Oonishi 等，1994)。HAP/Ti 的抗弯强度为 150MPa，接近人的骨骼的强度。这一结果预示 FGM 作为植入材料是有效的。

磷酸和酰胺的混和物经热压工艺可以渗入到木头中去。此时由于磷酸化作用，从表面到内部结构的磷含量是梯度变化的。这是一种极好的阻燃材料(Ishihara 等，1992)。

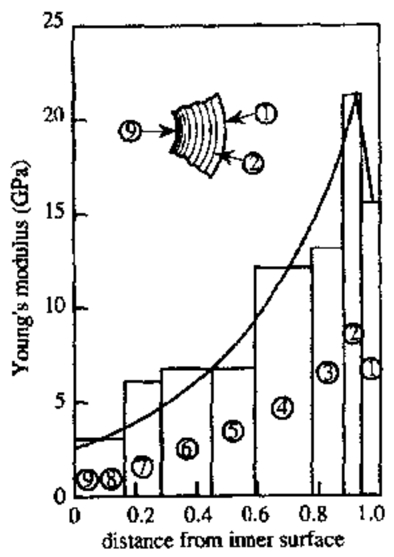


图 20-45 竹子每一部分的杨氏模量(Nogata，1993)

大部分自然材料的成分与结构是连续变化的，因此它们的性能整个来说不是均一的。实际上，大部分自然材料是有功能梯度的。竹子的断面显示了鞘束数量从内表面到外表面的连续变化，这种成分变化影响着拉伸强度及从内部结构到外部结构杨氏模量的增加。如图 20-45 所示(Nogata，1993)。

20.6 最后的说明

如前所述，日本 1985 年提出的 FGM 主要是为了降低热应力的，然而，当对 FGM 的研究扩展开来随着经验的增加，FGM 在其它领域的品质也被发现了。梯度功能材料在下一代有望得到进一步发展。说自然界存在的每一种材料都是某种 FGM 绝不是夸大之词。为了发展新材料我们必须从自然界的存在之物中学习很多东西。

20.7 致　谢

• p. 337 •

最后，作者对写作过程中从许多 FGM 研究者那里得到的说明和信息表示衷心的感谢。对美国 HerCules，Inc. 的 Kunihiko Takeuchi 博士在完成本文中给予的帮助表示诚挚的谢意。

20.8 参考文献

Abe, T., Hashimoto, K. (1991), *FGM News 15*, 21–25 (in Japanese).

Agullo, J.M., Maury, F., Jouin, J.M. (1993), *J. de Phys. IV, Colloq. C3, Suppl. J. de Phys. II 3*, 549–556.

Aihara, T., Kaji, M., Igarashi, T. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 39–43.

Araki, M., Sasaki, M., Kim, S., Suzuki, S., Nakamura, K., Akiba, M. (1994), *J. Nucl. Mater. 212–215*, 1329–1334.

Araki, N., Makino, A., Ishiguro, T. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 305–312.

Asahara, Y., Izumitani, T. (1980), *J. Non-Crystalline Solids 42*, 269–279.

Atarashiya, K., Ishida, Y., Nagai, T., Uda, M. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 141–148.

Bennett, C.E.G., McKinnon, N.A., Williams, L.S. (1968), *Nature 217*, 1287–1288.

Cherradi, N., Dollmeier, K., Ilschner, B. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 229–236.

Chu, J., Ishibashi, H., Hayashi, K., Takebe, H., Morinaga, K. (1993), *J. Ceram. Soc. Jpn. 101*, 841–844.

Chung, G.Y., McCoy, B.J., Smith, J.M. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 83–90.

Erdogan, F., Chen, Y.F. (1993), in: *Ceramic Coatings*, MD – Vol. 44 (Proc. 1993 ASME Annual Meeting): Kokini, K. (Ed.). New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 29–37.

Erdogan, F., Qzturk, M. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 31–38.

Erdogan, F., Wu, B.H. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 39–46.

Eroglu, S., Birla, N.C., Demirci, M., Baykara, T. (1993), *J. Mater. Sci. 12*, 1099–1102.

Ford, R.G. (Ed.) (1992), *Mater. Process. Rep. 7*, 1–4.

Fritscher, K., Bunk, W. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 91–96.

Fritscher, K., Schulz, U. (1993), in: *Ceramic Coatings*, MD – Vol. 44 (Proc. 1993 ASME Annu. Mtg.): Kokini, K. (Ed.). New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 1–8.

Fujii, K., Imai, H., Nomura, S., Shindo, M. (1992), *J. Nucl. Mater. 187*, 204–208.

Fukui, Y., Nakanishi, K. (1991), *JSME Int. J. Ser. III 34*, 144–148.

Fukui, Y., Oya-Seimiya, Y., Nakanishi, K. (1991), *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. 57*, 1790–1793 (in Japanese).

Fukushima, T., Kuroda, S., Kitahara, S. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 145–150.

Glaeser, A.M., Shalz, M.L., Dalgleish, B.J., Tomsia, A.P. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 341–357.

Goetzel, C.G., Lavendel, H.W. (1965), in: *Metals for The Space Age* (Plansee Proceedings 1964): Benesovsky, F. (Ed.). Reutte, Austria: Metallwerk Plansee, pp. 149–162.

Goff, J.F., Lowney, J.R. (1976), in: *Proc. 1st Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*: Rao, K.R. (Ed.). New York: Institute of Electrical and Electronics Eng., pp. 47–49.

Harris, R., Kelly, E., Leeds, D.H., Kotlensky, W.V. (1972), in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition*: Glaski, F.A. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 183–192.

Hirai, T. (1984), in: *Materials Science Research Series*, Vol. 17 – *Emergent Process Methods for High Technology Ceramics*: Davis, R.F., Palmour, III, H., Porter, R.L. (Eds.). New York: Plenum, pp. 329–345.

Hirai, T. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 11–20.

Hirai, T., Goto, T. (1986), in: *Materials Science Research Series*, Vol. 20 – *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*: Tressler, R.E., Messing, G.L., Pantano, C.G., Newnham, R.E. (Eds.). New York: Plenum, pp. 165–177.

Hirai, T., Sasaki, M. (1991a), *Ceram. Int. 17*, 275–281.

Hirai, T., Sasaki, M. (1991b), *JSME Int. J. Ser. I 34*, 123–129.

Hirai, T., Sasaki, M., Niino, M. (1987), *J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 36*, 1205–1211 (in Japanese).

Hirano, T., Teraki, J., Yamada, T. (1990a), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 5–10.

Hirano, T., Yamada, T., Teraki, J., Kumakawa, A., Niino, M., Wakashima, K. (1990b), in: *Proc. 7th Int. Symp. on Space Technology and Science*: Kuriki, K., Yamashita, M., Kozawa, H., Arakawa, Y., Azuma, H., Kibe, S. (Eds.). Tokyo: AGNE Kikaku, pp. 501–506.

Hirano, T., Whitlow, L.W., Miyajima, M. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 23–30.

Hollabaugh, C.M., Reiswig, R.D., Wagner, P., Wahman, L.A., White, R.W. (1975), *J. Nucl. Mater. 57*, 325–332.

Hülsmann, S., Bunk, W. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westervilles, OH: American Ceramic Society, pp. 197–202.

Ilschner, B. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 101–106.

Inoue, A., Yamagata, H., Masumoto, T. (1993), *Mater. Trans. JIM 34*, 548–555.

Ishihara, S., Getto, H., Sumida, A. (1992), in: *All-Division 5 Conference "Forest Products"*. Nancy: Association pour La Recherche sur Le Bois en Lorraine, p. 423.

Itoh, Y., Kashiwaya, H. (1992), *J. Ceram. Soc. Jpn. 100*, 476–481.

Iwata, M., Yi, W.-D., Nakamura, M., Toyama, S. (1992), *J. Soc. Powder Techol., Jpn. 29*, 762–768 (in Japanese).

Jasim, K.M., Rawlings, R.D., West, D.R.F. (1993), *J. Mater. Sci. 28*, 2820–2826.

Kaczmarek, R., Robert, W., Jurewicz, J., Boulos, M.I., Dallaire, S. (1984), in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 30 – *Plasma Processing and Synthesis of Materials*: Szekely, J., Apelian, D. (Eds.), New York: North-Holland, pp. 207–215.

Kawai, T., Miyazaki, S. (1990), *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 98*, 168–172.

Kawai, C., Wakamatsu, S., Sakagami, S., Igarashi, T. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp 77–82.

Kawai, C., Teraki, J., Hirano, T., Nomura, T. (1992), *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 100*, 1101–1105.

Kawai, C., Wakamatsu, S., Sakagami, S., Nomura, T. (1993), *in: Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 133–139.

Kawakami, S., Nishizawa, J. (1965), *Proc. IEEE 53*, 2148–2149.

Kawasaki, A., Watanabe, R. (1990), *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 37*, 287–291 (in Japanese).

Kawasaki, A., Watanabe, R. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 157–164.

Kawasaki, A., Tanaka, M., Watanabe, R. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 189–196.

Kimura, H., Kobayashi, S. (1993), *J. Jpn. Inst. Met. 57*, 1346–1351 (in Japanese).

Koike, Y. (1991), *Polymer 32*, 1737–1745.

Koike, Y. (1992), in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 247 – *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials*: Chiang, L.Y., Garito, A.F., Sandman, D.J. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 817–828.

Koike, Y., Tanio, N., Nihei, E., Ohtsuka, Y. (1989), *Polym. Eng. Sci. 29*, 1200–1204.

Koizumi, M. (1992), in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 13 – *16th Annu. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*: Mendelson, M. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 333–347.

Koizumi, M. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 3–10.

Kokini, K., Case, M., Takeuchi, Y. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 221–228.

Konishi, S., Shingyouchi, K., Makishima, A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 100*, 511–513.

Kowbel, W. (1988), in: *Proc. 3rd Int. Symp. on Ceram-*

ic Materials and Components for Engines: Tennery, V.J. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 290–308.

Kowbel, W. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 237–244.

Kude, Y. (1993), in: *Proc. 4th Symp. on High-Performance Materials for Severe Environments*. Tokyo: R&D Institute of Metals and Composites for Future Industries and Japan Industrial Technology Association, supplement, pp. 1–12.

Kudesia, R., Niedzialek, S.E., Stangle, G.C., McCauley, J.W., Spriggs, R.M., Kaieda, Y. (1992), in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 13 – *16th Annu. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*: Mendelson, M. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 374–383.

Kumakawa, A., Sasaki, M., Takahashi, M., Niino, M., Adachi, N., Arikawa, H. (1990a), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technoloy, pp. 291–294.

Kumakawa, A., Maeda, S., Sasaki, M., Niino, A., Sakamoto, A., Sasaki, M., Hirai, T. (1990b), in: *Space Applications of Advanced Structural Materials* (Proc. Int. Symposium): Burke, W.R. (Compiler). Noordwijk, The Netherlands: ESA Publications Division, pp. 339–344.

Kumakawa, A., Niino, M., Kiyoto, S., Nagata, S. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 213–220.

Kuroda, Y., Sato, M., Ueda, S., Niino, M., Suemitsu, T., Kude, Y. (1992), in: *Proc. 18th Int. Symp. on Space Technology and Science*: Hirosawa, H., Arakawa, Y., Onoda, J., Otsubo, K., Kawaguchi, J., Toki, K., Horikawa, Y., Murata, M. (Eds.). Tokyo: AGNE Kikaku, pp. 87–94.

Ma, X., Tanihata, K., Miyamoto, Y., Kumakawa, A., Nagata, S., Yamada, T., Hirano, T. (1992), in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 13 – *16th Annu. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*: Mendelson, M. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 356–364.

Matsumura, S., Okada, M., Yoshikawa, I., Togawa, M., Kuroda, Y. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 331–338.

Matsuzaki, Y. (1994), *FGM News 13*, 44 (in Japanese).

Matsuzaki, Y., Fujioka, J., Okazaki, S. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 294–300.

Mendelson, M.I., McKechnie, T.N. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 417–424.

Merk, N., Ding, X., Guo, X., Ilschner, B.R. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 279–287.

Miller, D.P., Lannutti, J.J., Yancey, R.N. (1992), in: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 13 – *16th Annu. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*: Mendelson, M. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 365–373.

Miyamoto, Y., Nakanishi, H., Tanaka, I., Okamoto, T. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 257–262.

Miyamoto, Y., Tanihata, K., Matsuzaki, Y., Ma, X (1992), *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1*, 147–154.

Moreno, R., Sanchez-Herencia, A.J., Moya, J.S. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 149–156.

Mori, H., Nakamura, M., Toyama, S. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 393–400.

Moya, J.S., Sanchez-Herencia, A.J., Requena, J., Moreno, R. (1992), *Mater. Lett. 14*, 333–335.

Moya, J.S., Sanchez-Herencia, A.J., Moreno, R., Pena, P., Requena, J. (1993), in: *Third EURO-CERAMICS*, Vol. 3: Duran, P., Fernandez, J.F. (Eds.). Madrid, Spain: Faenza Editrice Iberica, pp. 289–300.

NASTA (National Aerospace Science & Technology Agency), Hirai, T., Watanabe, R., Daikin Industries Ltd., Sumitomo Electric Industries Ltd. (1986), European Patent Application No. 86310064.0.

Newnham, R.E. (1986), in: *Materials Science Research*, Vol. 20 – *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*: Tressler, R.E., Messing, G.L., Pantano, C.G., Newnham, R.E. (Eds.). New York: Plenum, pp. 385–394.

Niino, M., Chen, L.D. (1993), in: *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*: Matsuura, K. (Ed.).

Yokohama: Inst. Electrical Engineers, Jpn., pp. 521–531.
Niino, M., Hirai, T., Watanabe, R. (1987), *J. Jpn. Soc. Compos. Mater. 13*, 257–264 (in Japanese).
Niiyama, K. (1994), private communication.
Nishida, I. (1993), *FGM News 21*, 17–20 (in Japanese).
Nogata, F. (1993), *New Ceram. 1*, 55–58 (in Japanese).
Okamura, H. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 143*, 3–9.
Omori, M., Sakai, H., Ohkubo, A., Kawahara, M., Hirai, T. (1994), *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 41*, 649–652 (in Japanese).
Oonishi, H., Noda, T., Ito, S., Kohda, A., Ishimaru, H., Yamamoto, M., Tsuji, E. (1994), *J. Appl. Biomater. 5*, 23–37.
Osaka, T., Matsubara, H., Homma, T., Mitamura, S., Noda, K. (1990), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, 1939–1943.
Rabin, B.H., Heaps, R.J. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 173–180.
Radhakrishnan, R., Bhaduri, S.B., Wojcicki, S. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 117–123.
Requena, J., Moya, J.S., Pena, P. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 203–210.
Roy, R. (1986), *Mater. Sci. Res. 21*, 25–32.
Sasaki, M., Hirai, T. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 83–88.
Sasaki, M., Hirai, T. (1991), *J. Ceram. Soc. Jpn. 99*, 1002–1013.
Sasaki, M., Wang, Y., Hirano, T., Hirai, T. (1989), *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 97*, 530–534.
Sasaki, M., Hiratani, T., Hirai, T. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 369–376.
Sata, N. (1992), in: *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, Vol. 13 – *16th Ann. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*: Mendelson, M. (Ed.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 384–391.
Sata, N. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T, Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 109–116.
Sata, N., Nagata, K., Yanagisawa, N., Asano, O., Sanada, N. (1990), in: *Proc. 1st Japan–U.S. Work Shop on Combustion Synthesis*: Kaieda, Y., Holt, J.B. (Co-Chairmen). Tokyo: National Research Institute for Metals, pp. 139–146.
Sheppard, L.M. (Ed.). (1992), *Ceram. Bull. 71*, 624–626.
Shimoda, N., Kitaguchi, S., Saito, T., Takigawa, H., Koga, M. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 151–156.
Shinohara, Y., Imai, Y., Ikeno, S., Shiota, I. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 225–228.
Shinohara, Y., Imai, Y., Ikeno, S., Shiota, I., Fukushima, T. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 255–262.
Sohda, Y., Kude, Y., Uemura, S., Saitoh, T., Wakamatsu, Y., Niino, M. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 125–132.
Steffens, H.-D., Dvorak, M., Wewel, M. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 139–143.
Suemitsu, T., Matsuzaki, Y., Fujioka, J., Uchida, M., Sohda, Y., Kude, Y., Uemura, S., Kuroda, Y., Ueda, S., Moro, A. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 315–322.
Suganuma, K., Okamoto, T., Koizumi, M. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, C/256–257.
Takahashi, M. (1994), private communication.
Takahashi, M., Itoh, Y., Miyazaki, M., Takano, H., Okuhata, T. (1993), in: *Plansee Proceedings*, Vol. 4 (Proc. 13th Int. Plansee Seminar '93): Bildstein, H., Eck, R. (Eds.). Reuttel, Austria: Metallwerk Plansee, pp. 17–28.
Takebe, H., Teshima, T., Nakashima, M., Morinaga, K. (1992), *J. Ceram. Soc. Jpn. 100*, 387–391.
Takemura, M., Yoshitake, A., Hayakawa, H., Hyakube, T., Tamura, M. (1990), in: *Proc. 1st Int.*

Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90): Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 97–100.

Tang, X.F., Zhang, L.M., Zhang, Q.J., Yuan, R.Z. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 457–463.

Tani, J., Liu, G.-R. (1993), *JSME Int. J. Ser. A36*, 152–155.

Tanihata, K., Miyamoto, Y., Matsushita, K., Ma, Y., Kawasaki, A., Watanabe, R., Hirano, K. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 361–368.

Uemura, S., Sohda, Y., Kude, Y. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 237–242.

Wakamatsu, Y., Ueda, S., Saito, T., Niino, M., Nomura, T., Kosaka, K., Saito, T., Kiyoto, S. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 263–270.

Wakashima, K., Tsukamoto, H. (1990), in: *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*: Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.). Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Traditional Technology, pp. 19–26.

Watanabe, R., Kawasaki, A. (1992), in: *Composite Materials* (Proc. Symp. A4 on Composite Materials of The International Conference on Advanced Materials – CAM 91): Di Benedetto, A.T., Nicolais, L., Watanabe, R. (Eds.). New York: Elsevier, pp. 197–208.

Watanabe, R., Kawasaki, A., Takahashi, H. (1991), in: *Mechanics and Mechanisms of Damage in Composites and Multi-Materials (ESIS 11)*: Baptiste, D. (Ed.). London: Mechanical Engineering Publishers, pp. 285–289.

Watanabe, Y., Nakamura, Y., Fukui, Y., Nakanishi, K. (1993), *J. Mater. Sci. Lett. 12*, 326–328.

Watari, F. (1994), *Bull. Ceram. Soc. Jpn. 29*, 191–193 (in Japanese).

Williamson, R.L., Rabin, B.H. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 55–65.

Yamamoto, O., Imai, K., Sasamoto, T., Inagaki, M. (1993), *J. Eur. Ceram. Soc. 12*, 435–440.

Yamaoka, H., Yuki, M., Tahara, K., Irisawa, T., Watanabe, R., Kawasaki, A. (1993), in: *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials* (Proc. 2nd Int. Symp. on Functionally Gradient Materials): Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.). Westerville, OH: American Ceramic Society, pp. 165–172.

Yuan, R.Z., Zhang, L.M., Zhang, Q.J., Tang, X.F. (1993), *J. Mater. Synth. Process. 1*, 171–179.

一般阅读资料

Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T., Munir, Z.A. (Eds.) (1993), *Ceramic Transactions*, Vol. 34 – *Functionally Gradient Materials*. Westerville, OH: American Ceramic Society.

Ilschner, B., Cherradi, N. (Eds.) (1995), *Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials*. Lausanne, Switzerland: Presses polytechniques et universitaires romandes.

Markworth, A.J., Ramesh, K.S., Parks, Jr., W.P. (1995), *J. Mater. Sci. 30*, 2183–2193.

Rabin, B.H., Shiota, I. (Eds.) (1995), "Functionally Gradient Materials", *MRS Bull. 20*, No. 1.

Yamanouchi, M., Koizumi, M., Hirai, T., Shiota, I. (Eds.) (1990), *Proc. 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials (FGM '90)*. Tokyo: Functionally Gradient Materials Forum and The Society of Non-Tradional Technology.

21　金刚石:气相合成及其应用

Naoji Fujimori
Sumitomo Electric Industries Ltd. ,Itami Research Laboratories. Hyogo,Japan
(潘　伟　译　崔福斋　校)

目　录

符号与缩语表

HV	维氏硬度
I	电流
K	介电常数
T	温度
V	电压
V_g	门电压
V_{sat}	电子饱和漂移速度
σ_t	热导
cBN	立方氮化硼

CVD	化学气相沉积
DC	直流
DLC	类金刚石碳
EMA	电子显微分析
FET	场效应晶体管
IC	集成电路
IDT	指叉式转换器
IMPATT	冲击式雪崩转换时间(二极管)
IR	红外
MESFET	金属-半导体场效应晶体管
PVD	物理气相沉积
RF	射频
SAW	表面声波
TAB	自动键合
YAG	钇铝石榴石

• p. 345 •

21.1 前　　言

本章主要讲述的是由气相合成金刚石薄膜的技术及金刚石薄膜应用。薄膜的种类繁多，有金属薄膜、陶瓷薄膜、半导体薄膜等，它们在许多领域都有着广泛的应用，而薄膜技术也被视为当今制备新型高级材料的关键技术。将这些薄膜镀在基体材料上的目的是为了改善材料的性能，制造复合材料，或增加其它功能等。薄膜的制作方法有电镀，物理气相沉积法，化学气相沉积法，离子束法等等，这些技术大多是在本世纪 50、60 年代发展起来的。电镀是一项非常老的技术，它仅能运用在金属镀膜上，而气相沉积法则适用于各种类型的薄膜的制备，利用半导体超晶格技术，甚至还能进行人工材料的合成。气相沉积法早期最重要的应用是 1970 年左右在刀具上镀膜，这在刀具的使用寿命上被视为一次重大的革命，它使其寿命提高了几倍，甚至十几倍。薄膜的使用不仅使磁性、光学、电子诸领域的功能材料得以发展，它对结构材料，例如，耐磨材料，抗腐蚀材料以及装饰材料的发展也起到了促进作用，在众多的材料及工艺中，金刚石薄膜尤为瞩目，它被认为是 20 世纪的炼金术。

金刚石曾被称为“女孩子的好朋友”，世界上最大的金刚石矿于 1868 年在南非被发现，从那以来金刚石就被视为时髦的珠宝。而大多数人对金刚石的认识也仅仅停留在奇珍异宝上。但是从 1960 年以来，金刚石对人类来说就是必不可少的工业原料。现在，金刚石产量的 95％被用于工业，而其中的大多数是人造金刚石。

像炼金术一样，人工合成金刚石一直是人们的梦想。美国通用电气公司于 1955 年把梦想变成了现实。这项技术建立在模仿地下深处形成金刚石的条件即超高压 50000atm，(5.08GN · m^{-2})和 1500℃的高温上，但是即使在这种条件下，由石墨直接转变为金刚石也是十分困难的事情，因此在反应中还须加入铁、钴、镍等金属催化剂。

这种高压工艺开发了两类有实际用途的制品：一类是研磨材料，用于砂轮，刀具或者将金刚石磨料与金属或高聚物胶接在一起用于加工硬质金属(石材，陶瓷等)；第二类是烧结金刚石，它被用于刀具或金属拔丝模，此工艺的另外的一个贡献是开发出了立方氮化硼(CBN)，这是一种硬度仅逊于金刚石的材料，由于金刚石的两种制品砂轮和刀具不能对钢铁进行机械加工，因此立方氮化硼便被广泛的应用在此领域。

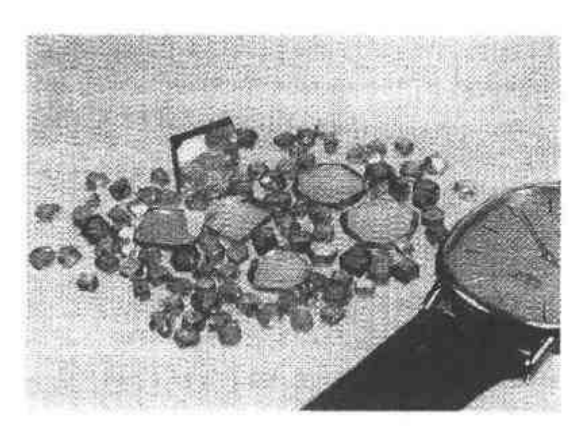


图 21-1　高压合成的单晶金刚石

• p. 346 •

人造单晶金刚石的出现给金刚石带来了新的应用(如图 21-1)，这是烧结或粉末金刚石所不能实现的。1984 年，日本的 Sumitomo 电子企业将这种由高压合成的单晶金刚石制成的散热片商业化，这些散热片应用在电子技术方面，如激光二极管，微波设备等。金刚石具有其它材料无法比拟的高热导，此优点在使用无其它相的单相金刚石时能得到很好

的发挥，这一商品化的进程打开了金刚石在电子方面的应用之门。

然而，由于金刚石形状或价格原因，它的应用受到了一定的限制。它的高硬度使其难以机械加工。此外，无论天然的还是人工合成的金刚石都是颗粒状的，没有胶连相的烧结金刚石至今还没有开发出来。因此，对人们来说，如何制备纯净的，易于成型的金刚石显得十分迫切了。

气相合成金刚石技术的发展向金刚石工业化迈出了重要的一步，这项技术扩展了金刚石的应用范围。另外，高压合成的金刚石大小都不超过 10mm，而实际上大一些的金刚石会更有用，因此，这项技术显得更为重要了。

在这一章中，将介绍气相合成金刚石的工艺，金刚石薄膜的实际应用和发展前景。

21.2 金刚石的特性

金刚石是碳具有图 21-2 所示的晶体结构中的一个相，它的原子之间的化学键是由 sp^3 杂化构成的，这与石墨，碳有着明显的不同。

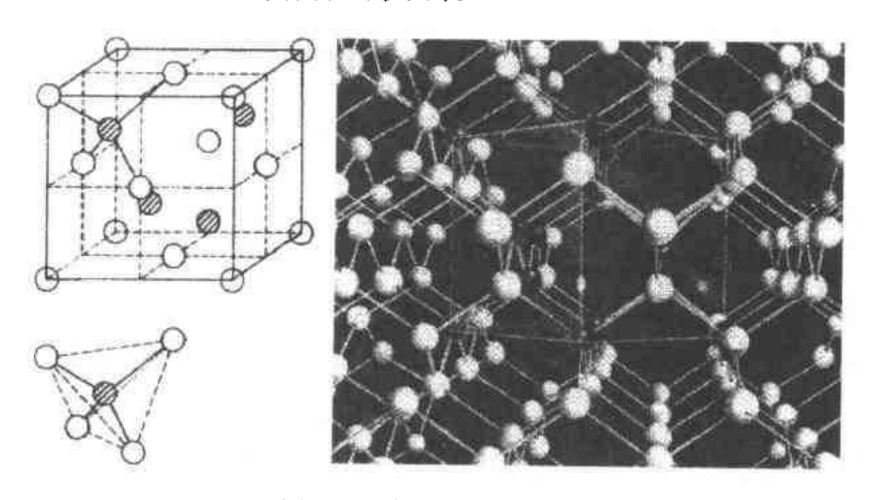


图 21-2 金刚石的原子结构

金刚石最典型的特性是它的硬度，但它还具有其它的优良性质(Davice，1979)，因此它被许多应用领域所看好。表 21-1 中列出了金刚石的几种性质的数据，金刚石是所有材料中至少有两种以上的性质最好的材料。

• p. 347 •

如表 21-2 所示，通常按此将金刚石分为四类，类型Ⅰ含氮，类型Ⅱ不含。最纯净的金刚石是类型Ⅱa，它在自然界中的含量只占金刚石全部含量的 1%。类型Ⅰa 和Ⅰb 都溶进了氮，在类型Ⅰa 中，氮是两个或三个氮原子和一个空位的分布，而类型Ⅰb 中则是每个氮原子都是彼此孤立的分布。类型Ⅱb 含有少量的硼，它是一种 p 型半导体。各种类型的金刚石都有大致相同的硬度，但透射光的波长却彼此不同，这就导致它们有着不同的颜色。

在通人非氧气的保护气氛下，金刚石在高温下是稳定的，而且它也不能被任何液体所腐蚀。

表 21-1　金刚石的特性

性能	数值
密度	$3.52g/cm^3$
杨氏模量	$1.05\times10^{12}N/m^2$
硬度,HV	$10000kgf/mm^2$
热膨胀系数	$1.6\times10^{-6}/K$
热导率	2200W/(mK)
光学折射率	2.42
带隙	5.47eV

表 21-2　金刚石类型及其性能

金刚石类型	Ⅰ		Ⅱ	
	Ⅰa	Ⅰb	Ⅱa	Ⅱb
杂质 N(ppm)	>1000	50~1000	<1	<1
其它	无	在合成金刚石中有 Ni,Fe,等	无	B~150ppm Al~100ppm
吸收限(nm)	300	300	225	225
颜色	无色	黄色	无色	蓝色
电阻率(Ωcm)		10^{14}—10^{16}		10^{0}—10^{4}
热导率(W/(cmK))	>9	9—22	22	—22

21.3　气相合成金刚石

为了人工合成金刚石,从 1800 年以来,人们以碳氢化合物为原材料做出了种种努力。第一个有关气相沉积合成金刚石的专利是 1958 年 Eversol 申请的。这一专利牵涉到用加热至 1000℃以上的氢气,甲烷的混合物。Angus 等(1968 年)完成了这一技术,他们报道了利用简单的热 CVD 法(化学气相沉积法)获得了金刚石的增重,但是生长速率太低,不能应用于工业领域。

20 世纪 60 年代,苏联的几个研究小组对这一技术进行了研究。1968 年发表的研究结果报道说,利用氙灯的循环加热,可使金刚石在金刚石基体上生长,但是这种方法的沉积率仍然很低(Derjaguin 等,1968)。

• p. 348 •

1971 年 Aisenberg 和 Chabot 报道采用碳离子束沉积获得了非常坚硬的膜。这种膜被认为是类金刚石膜(DLC),可采用 PVD(物理气相沉积)或 CVD 获得这种膜,DLC 基本上是一种非晶态膜,存在 sp^3 和 sp^2 键。DLC 的应用开发和研究一直非常活跃。

1976 年 Derjaguin 及其合作者报道了在 Si 或 Mo 的基片上形成金刚石。而且这是首篇关于在金刚石以外的基体上形成金刚石的研究报道。该方法被称为"化学传输反应",但是在他们的报道中没有给出实验装置图,因而也无法重现他们的结果。传统的化学传输反应法包括材料源的蒸发区和目标产品重新沉积区。报道中使用碳做为材料源,氢做为载体和反应区的辅助增强手段。该技术主要是 Matsumoto 和他的合作者在 1981 年发明的。该方法非常简单,因而其他许多研究者都采用此方法获得了金刚石沉积膜,他们的方法被称为"热丝 CVD",如图 21-3 所示。采用氢气稀释了的甲烷做为气相源,报道沉积速率为每小时 1μm 或更快。他们采用拉曼光谱分析

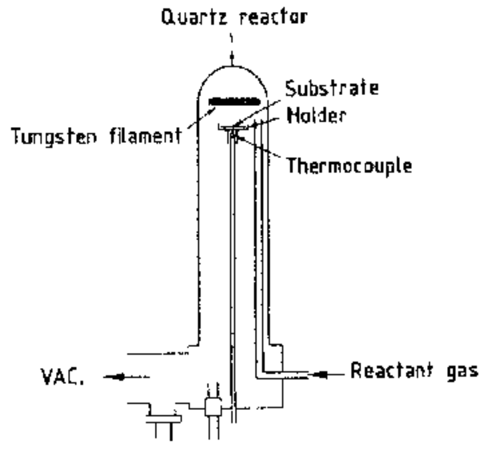


图 21-3　热丝 CVD 法的示意图

确认了金刚石的形成。这种分析是一个较有效区分金刚石与石墨非晶态碳的手段。

在 Matsumoto 的热丝 CVD 报道以后，日本研究者对此技术投入了很大热情并成功开发了许多方法。得益于电子工业的发展，薄膜制备的技术基础的进步激发了许多技术的开发。由气相制备金刚石的技术大致分为四种基本方法。

21.3.1 热丝化学气相沉积(CVD)

在热丝 CVD(图 21-3 所示)装置中，沉积金刚石的基板放置于一个钨或钽丝下面使其被加热于 2000℃以上作为活化手段。高的热丝温度可产生高的沉积速率。

21.3.2 等离子辅助化学气相沉积(CVD)

· p. 349 ·

许多等离子源可以完全应用于金刚石沉积，例如射频、微波和直流(DC)(Sawabe 和 Inuzuka，1985)源。微波等离子 CVD(Kamo 等，1983)是一种常用的方法。其构造如图 21-4 所示，微波的代表频率为 2.54GHz，因为二氧化硅可透过微波，所以使用一个直径 50mm 的二氧化硅管作为反应管，反应气体和压力与热丝 CVD 法相同。

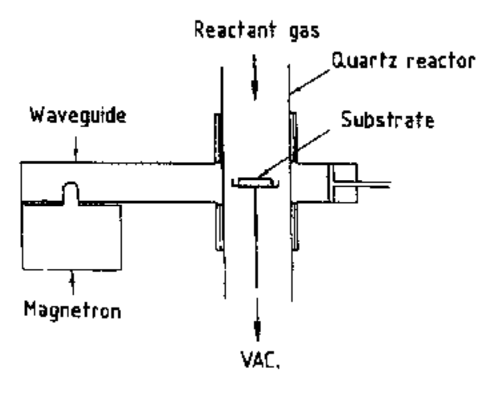


图 21-4 微波等离子 CVD 法的示意图

21.3.3 等离子喷射

使用如焊接或切割钢板用的等离子体喷炬，金刚石则可在常压下从氢气、甲烷、氩气的混合气体中获得(Matsumoto 等，1987；Kurihara，1988)，等离子体可由直流或射电频率激发产生，等离子体温度可高达 10000K。由于基板可能被等离子体熔化，因而基板背面应进行冷却，以保证表面温度维持在几百摄氏度。

21.3.4 燃烧火焰

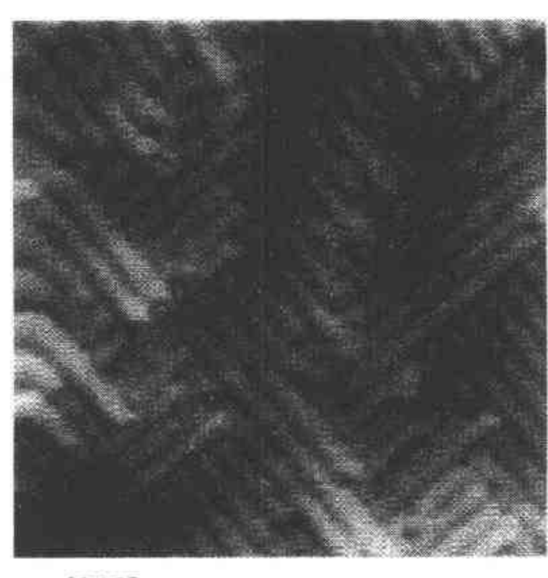
利用像焊接或切割钢材的喷灯一样的使用碳氢化物，如乙炔、乙烷、甲烷和氧气的燃烧喷炬，金刚石即可被沉积在冷淬基板上(Hirose 和 Mituizumi，1988)。最常用的是让乙炔和氧气以体积比大约 2∶3 燃烧，可在常压下获得少量的圆环状金刚石膜。因为在燃烧焰的外部是氧化性的，在火焰内部则称为“acetylene feather”并呈蓝色，正是这部分火焰可制备金刚石。这个技术看来是一个很方便地获得金刚石的途径，作者认为甚至可以在煎锅底上形成金刚石。

21.3.5 合成条件

30 种以上改进的方法已被开发出来，但它们大都是 CVD 方法的变革，因此由气相形成的金刚石被称为“CVD 金刚石”。沉积金刚石的基本原理可归纳为下列条件：

1. 至少碳和氢在反应气中是需要的；
2. 一种或更多的活化手段是需要的；
3. 基板温度需 300—1000℃。

许多种含碳气体，如碳氢化物、酒精、酮类、碳氧化物、碳化物等可用于做气相源。相



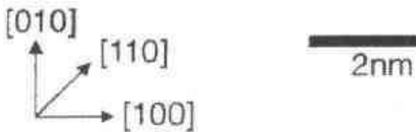


图 21-5 外延生长(001)表面的扫描隧道显微照片

反，还没有人利用没有氢原子存在的反应气体成功地制备出金刚石。最近有报道说在150℃低温下可制备金刚石。

利用热丝 CVD 法沉积金刚石的典型的条件是：反应气：1%CH_4，99%H_2；压力：40Torr(5.3kNm^{-2})；热丝温度 2050℃；基板温度：900℃，沉积速率 1μm/h。

• p. 350 •

许多报告提出，在上述条件下，这样高的热丝温度会形成原子状态的氢，这些氢原子有助于金刚石先驱物的形成，并使得与金刚石同时沉积的石墨溅射出去。与沉积其它材料方法的不同之处在于等离子束能量密度和电极的排布。用于金刚石沉积的等离子束能量密度超过用于制造其它材料的两倍，陶瓷薄膜、无定形硅及金属被沉积在负偏压电板上，但金刚石被沉积在正电极板上，运用等离子辅助 CVD(化学气相沉积法)制造金刚石时，氢的电子温度高达 5000K (Sawabe，1988)。

21.3.6 合成机理

通过观察表面层的生长和测量气相的成分，对金刚石气相的形成机理进行了研究。已经对表面层的外延生长过程机理进行了研究，并成功地使用扫描隧道显微镜对该表面结构进行了观察(Tsuno 等，1991)。图 21-5 是(001)外延面的原子像，图中可以看见许多棒状结构。这些棒包含两个碳原子，被称为二聚物，它们是与硅表面相似的重构结构。这个结构可能由氢原子配合形成。这可以解释为什么 CVD 金刚石的气源中必须含有氢原子。作者相信，相似的生长机理也将在(111)面上发现。

21.4 CVD 金刚石的特性

图 21-6 所示采用含 1%CH_4 的 H_2 反应气，通过微波等离子 CVD 在 Si 上得到的金刚石膜的表面结构图。由于在金刚石沉积时本征形核位置稀少，利用金刚石粗砂来磨光表面是必要的。这样可以不使用后面提及的特殊形核法，制造金刚石薄膜若无此预处理就会形成独立的颗粒，如图 21-7 所示。表面的结构随 CH_4 浓度的提高而改变，H_2 中 CH_4 含量在 2%—8%的气相得到的典型表面形貌如图 21-8 所示。图 21-9 是一个 30μm 厚的金刚石层的横截面，在显微图中，可以看到一个十分常见的柱状结晶膜结构。

• p. 351 •

沉积薄膜的晶格参数作为金刚石的特性可由反射电子衍射和 X 射线衍射来确定(Derjaguin 等，1976)，CVD 金刚石基本上是不含杂质原子的 Ⅱa 金刚石。Collin 等(1989)

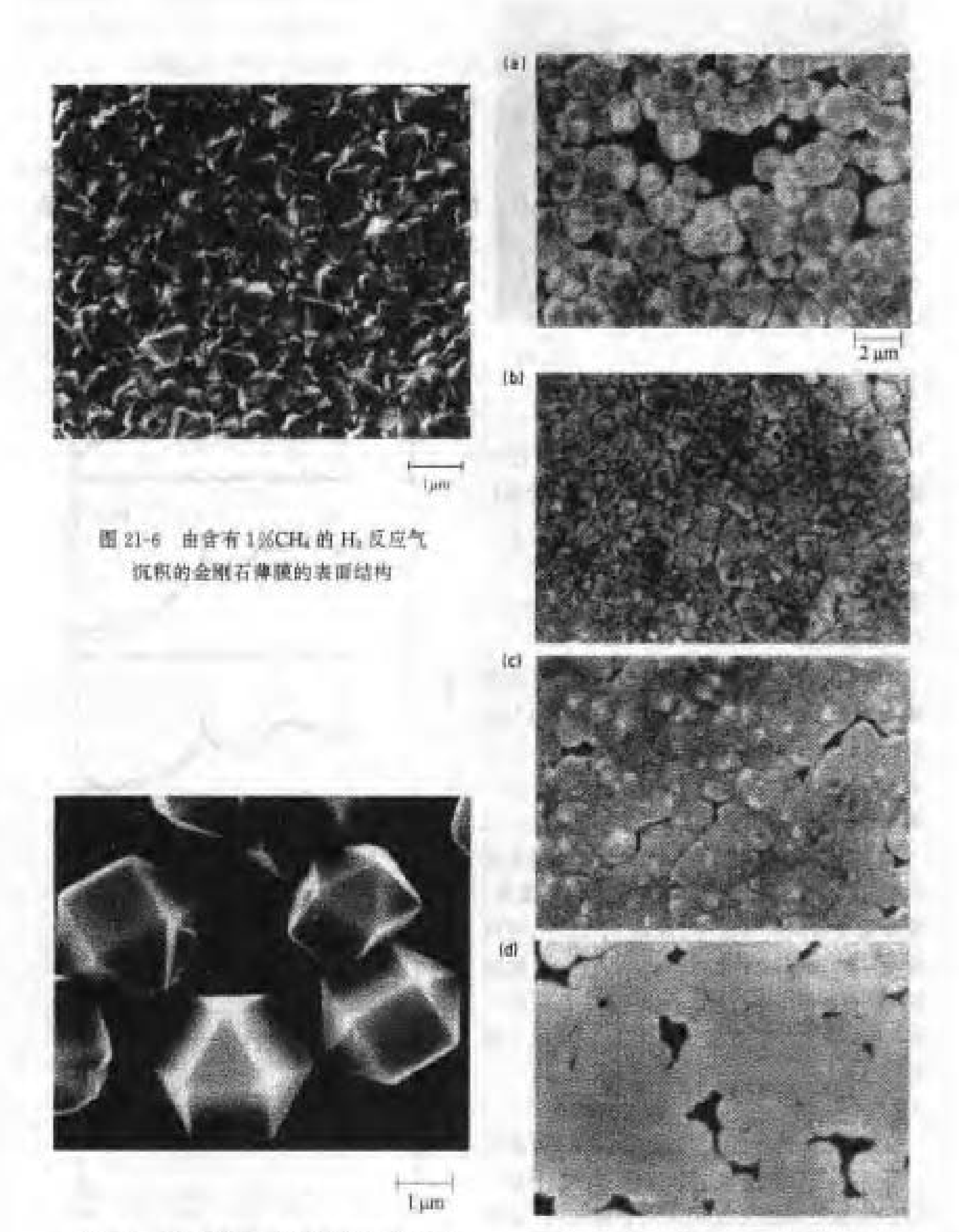


图 21-6　由含有 1%CH_4 的 H_2 反应气沉积的金刚石薄膜的表面结构

图 21-7　金刚石颗粒表面的显微 SEM 照片

图 21-8　含有 2%—8%CH_4 的 H_2 反应气沉积的金刚石薄膜的表面形貌：(a)2%；(b)4%；(c)6%；(d)8%CH_4

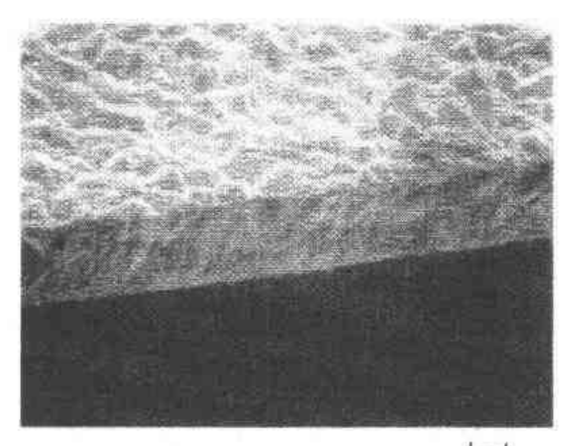


图 21-9　金刚石膜的断裂表面

发表了有关金刚石膜吸收的报告，其吸收边界值为 225nm，这是与 Ⅱa 金刚石相同的。最近，Imai 和 Fujimori（1991）也报道厚 100μm 的 CVD 金刚石的吸收边值为 225nm。

・p. 352・

除了金刚石以外的少量相已利用拉曼光谱进行了观察（Sato 等，1980）。图 21-10a 是一个典型的拉曼位移谱，它是由含 1%CH_4 气相微波等离子 CVD 法得到的金刚石 CVD 膜所测的结果。所观察到的金刚石的拉曼位移在 1332cm^{-1}处，并且石墨和非晶相能容易地辨认，因为所观测到的这些相的拉曼位移在 1360cm^{-1}和 1580cm^{-1}（石墨）及 1500cm^{-1}（非晶相）处。

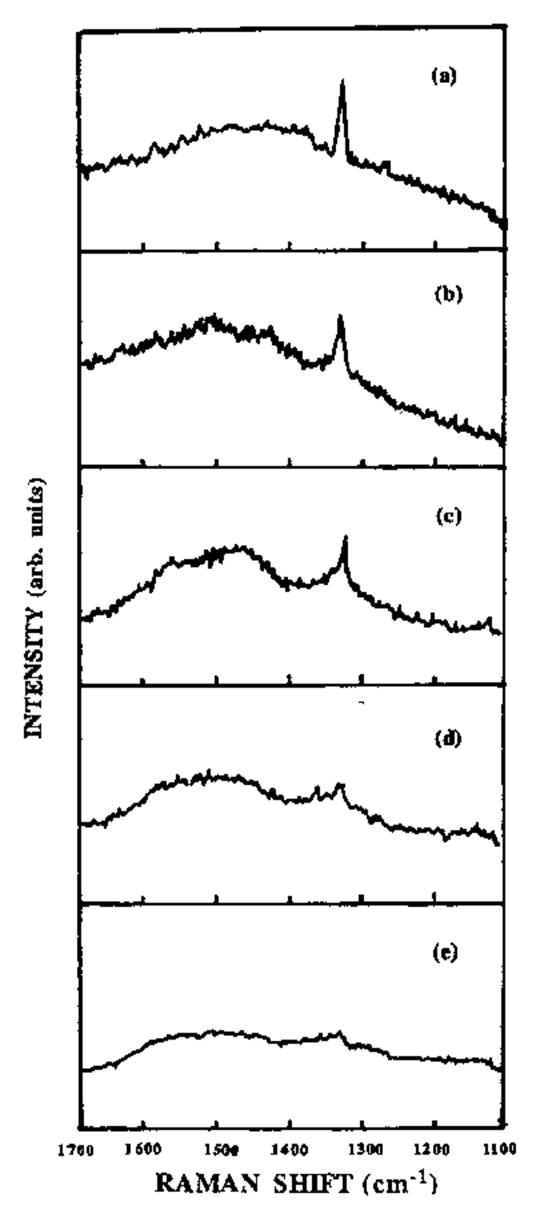


图 21-10　含有(a)1%，(b)2%，(c)4%，(d)6%和(e)8%CH_4 的反应气沉积的金刚石薄膜的 Raman 光谱

反应气体中 CH_4 浓度的影响可以清楚地在拉曼光谱上反映出，CH_4 含量由 1%到 8%带来的拉曼光谱典型变化如图 21-10 所示，尽管在图 21-10(e)中 1332cm^{-1}处尖峰出现、金刚石的存在已由 X 射线衍射证实。这一特性的变化造成了沉积层光学性质的变化（如图 21-11）。高 CH_4 含量使金刚石层变黑，低含量使金刚石层透明。在图 21-11 中，可以看见一个厚 50μm 的透明金刚石片，厚些的片（厚 200μm），在与 50μm 片相同的条件下沉积，是黑色的。黑色可能是由于存在少量 sp^2 键造成的。

・p. 353・

CVD 金刚石优于高压金刚石的优点之一是可以进行大面积合成。图 21-12 中是一张在硅晶片和钼上沉积金刚石的照片，金刚石层可制成 12cm×12cm，厚度均匀性相当好，金刚石性质的均匀性经拉曼光谱检测也不错。

层片厚到 1mm，薄到 0.4μm 的连续膜都

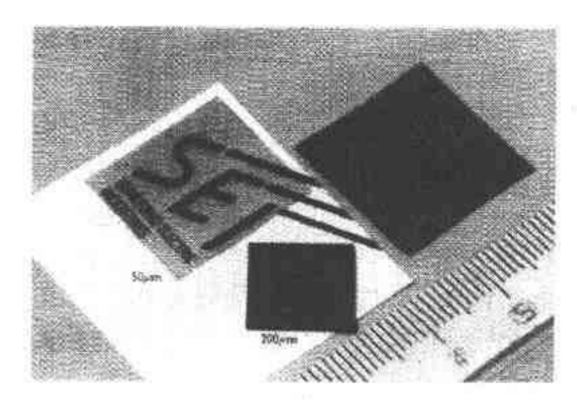


图 21-11　多种不同厚度的金刚石薄膜的照片

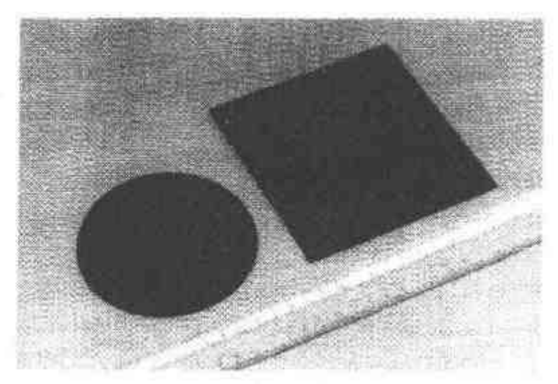


图 21-12　大面积沉积的金刚石的照片

可制造。据报道，沉积速率超过 100μm/h 的合成方式有：等离子喷射法，燃烧火焰法，DC 等离子 CVD 法。报道的最高沉积速率达 1mm/h，采用的是等离子喷射法，但所得到的层片含许多细孔。通常，金刚石层的质量与沉积速率紧密相关，低的沉积速率保证了高质量的金刚石膜。

21.5　CVD 金刚石的应用及前景

金刚石 CVD 被认为可应用在以下方面：

1. 制造金刚石涂敷的复合材料；
2. 制造三维形状金刚石；
3. 制造高纯金刚石。

单晶金刚石的尺寸限制和烧结金刚石的成分不纯促使人们使用 CVD 金刚石。例如，在需要没有非金刚石相的纯金刚石以获取光学透明性的情况下，单晶和 CVD 金刚石是这项应用的唯一侯选者；而为了制造直径为 50mm 金刚石红外窗，单晶是决不可能达到的，只有 CVD 金刚石层可以采用。作者还将回顾其它一些金刚石 CVD 片的应用。

21.5.1　工具

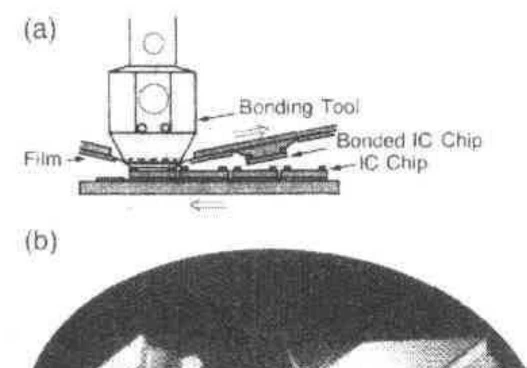
• p. 354 •

虽然金刚石是最硬的材料，但由于与铁的强烈反应，它并不适合切削钢和铁。金刚石切削工具的主要用途是切削铝合金和塑料。最近为了满足汽车轻量化的需要，而采用铝合金制造发动机气缸体、传动齿轮箱等。由于对高强度铝合金的需要，因此就增大了铝中硅的含量。富硅相的析出，使得铝合金的硬度随着硅浓度的增加而增大。A390，一种含硅 17%(重量百分比)的典型的硬质铝合金，能够用来制造发动机的缸体。但是，无论是切削过程中最常用的硬质合金(WC+Co+TaC)刀具，还是传统的烧结金刚石，在对 A390 进行切削加工时的使用寿命都不够长。

切削工具的一个重要发展就是 70 年代早期出现的 TiC、TiN 和 Al_2O_3 等涂层的硬质刀具的使用，工具的使用寿命提高了数倍。许多人希望实现用镀金刚石的工具来切削铝合金。许多人尝试开发镀金刚石的硬质刀具，但发现金刚石和碳化物之间的粘附性还达不到实际应用。出现这个问题的原因据信是由于金刚石仅仅是由共价键结合的，而不含任何的

化合物相。尽管一些氮化硅陶瓷和烧结碳化物作基体的镀金刚石工具已经商业化，但还不能广泛地使用。

然而，除了切削技术以外，金刚石镀膜技术的其它应用还是很有前途的。因为这些应用并不要求很高的结合强度。自从1990年(Nakamura等，1991年)带自动连接(TAB)工具已经开始在实际生产中使用了，它是由CVD金刚石膜制造的。TAB是一种封装工艺，如图21-13所示，被用于液晶显示器的制造。在铜电极和传输带之间要求有精确的界线，而这种工具的使用寿命比传统材料(如烧结金刚石)制成的工具增长了近10倍。使用了金刚石膜的TAB工具参看图21-13。



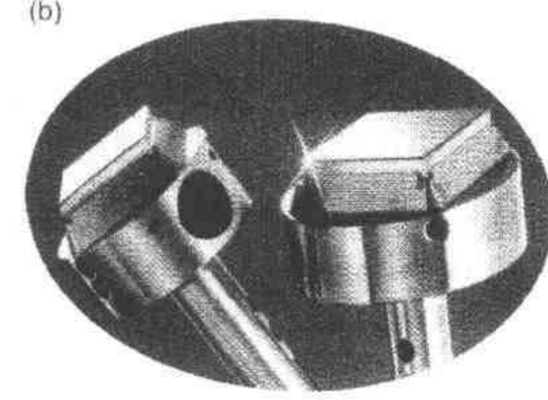


图21-13 (a)TAB示意图和(b)使用金刚石薄膜的TAB工具

在工具中应用CVD金刚石技术的第二种方法是使用较厚的金刚石膜，就像使用烧结的金刚石那样。这种工具已于1989年(Nakamura，1991)实现了商业化。图21-14给出了制造这种工具的过程。200μm厚的金刚石膜通过热丝CVD产生。基体经钇铝石榴石激光器切割后，放入酸中溶掉。然后将坯料钎焊在烧结碳化物基体上。图21-15给出了几种用这种方法制造的工具，这种工具的特点在于它能切削铝合金(A390)，而且工具的寿命是烧结碳化物工具或者烧结金刚石工具的几倍，如图21-16所示。更普通的工具，像车床和铣床的硬质刀具，也能够用同样的方法制造。各性能特点都优于烧结金刚石的工具。

• p. 355 •

21.5.2 电子部件

众所周知，金刚石是最合适的声学元件材料，因为其中声速最大(18，200m/s)。作者已经研制出一种金刚石镀膜的扬声器振动片，这是第一种CVD金刚石技术的产品(Fujimori，1987)。一层金刚石镀层使铝振动片产生的最高频率由35000Hz提高到了50000Hz。

• p. 356 •

一个金刚石振动片是最理想的。天然金刚石较差的可加工性能使得制造一个天然金刚石振动片简直是不可能的。1990年，一种由CVD技术制造的独立的金刚石振动片问世了。通过热丝CVD处理使金刚石沉积在硅基体上。然后，用氢氟酸(HF)和硝酸(HNO_3)组成的混合酸将基体硅溶去。图2-17是三个这样的振动片的照片。它们厚30μm，厚度变化控制在10%以内。用振荡的方法测得声速为16500m/s，仅比在金刚石单晶的数值小一点。使用了这些振动片的扬声器的性能如图21-18所示。扬声器所产生的最高频率为80000Hz，达到了电动扬声器所能产生的最高频率。

高功率器件需要有散热装置以避免内部温度升高，因为它们的性能在高温时会发生变化。通过高压合成的金刚石单晶用来作为激光二极管或IMPATT二极管的散热装置，

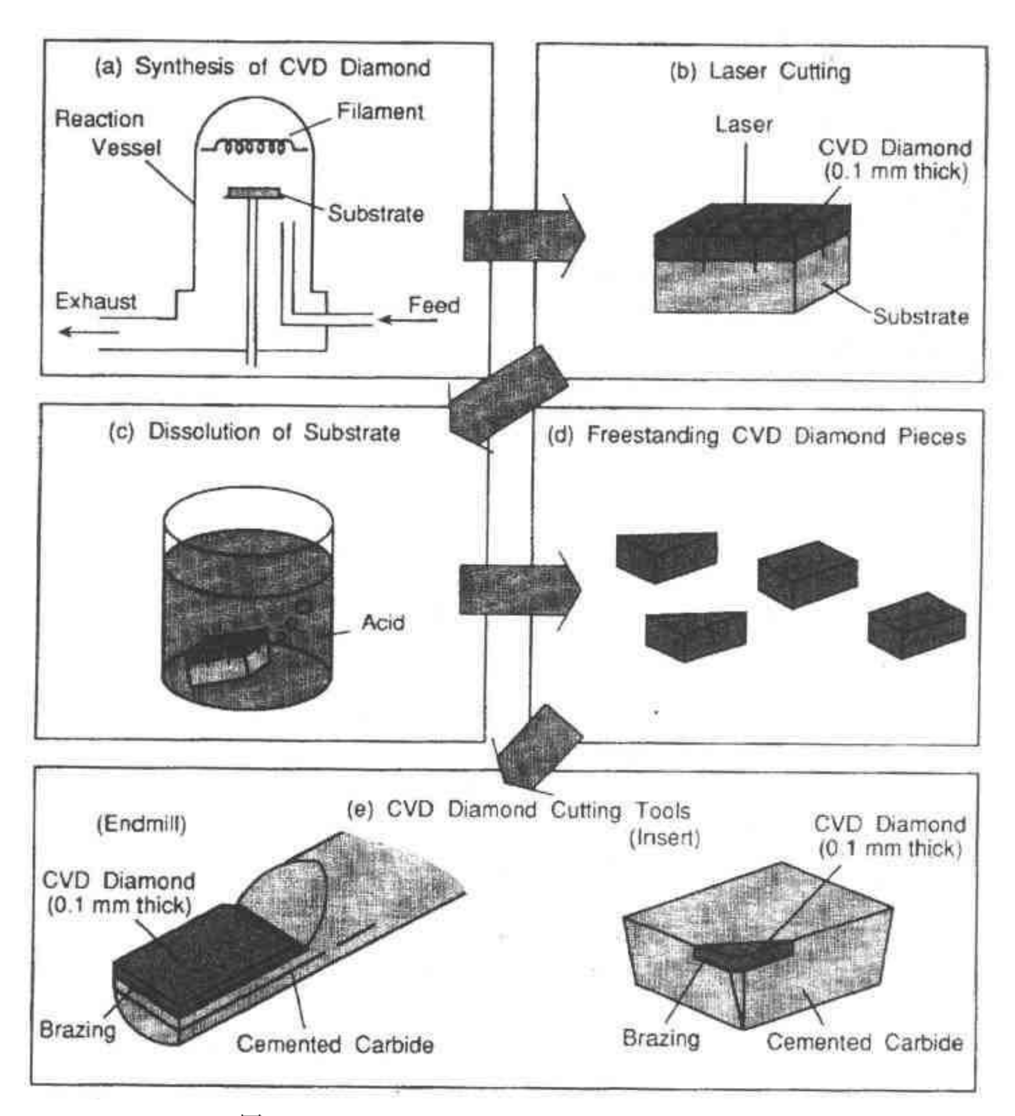


图 21-14　用金刚石厚膜制造金刚石工具的过程

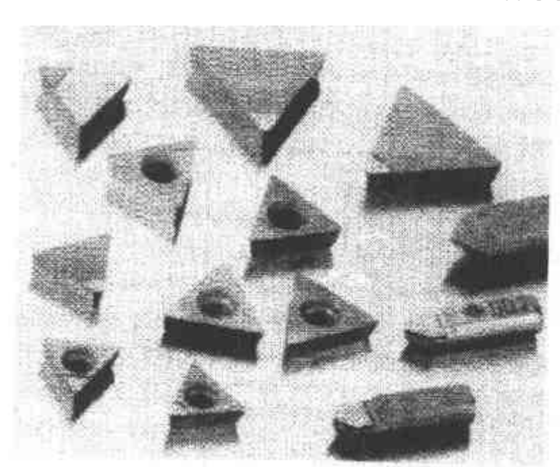


图 21-15　按照图 20-14 中所示的过程制造出的金刚石工具

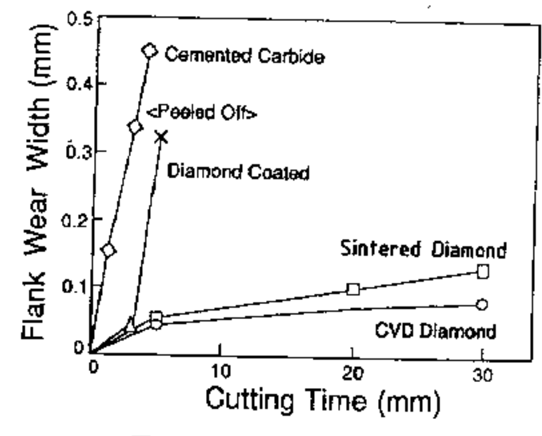


图 21-16　用于切削铝合金 A390 的金刚石工具的特性

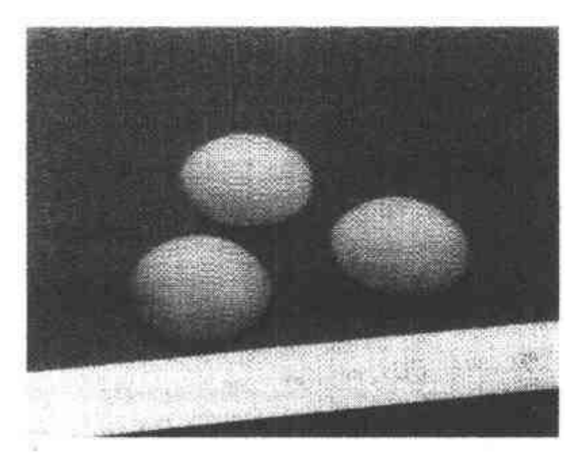


图 21-17 金刚石扬声器振动膜照片

因为在这两种二极管的很小局部能产生大量的热量。金刚石的超高热传导性使仪器能在散热装置的保护下稳定地工作。图 21-19 中给出了一种激光二极管的散热装置的简图。

由于 CVD 金刚石有生产成本低的潜力，因此制做散热装置是它的最有前景的用途。CVD 金刚石的热传导系数取决于沉积的条件。作者测得由热丝 CVD 制造的 300μm 厚的 CVD 金刚石膜的热传导系数是 1600W/(m·K)。这个数值和相同用途的单晶金刚石差不多。使用 CVD 金刚石做的金刚石散热片可望会普遍使用，因为它的合成成本低廉。

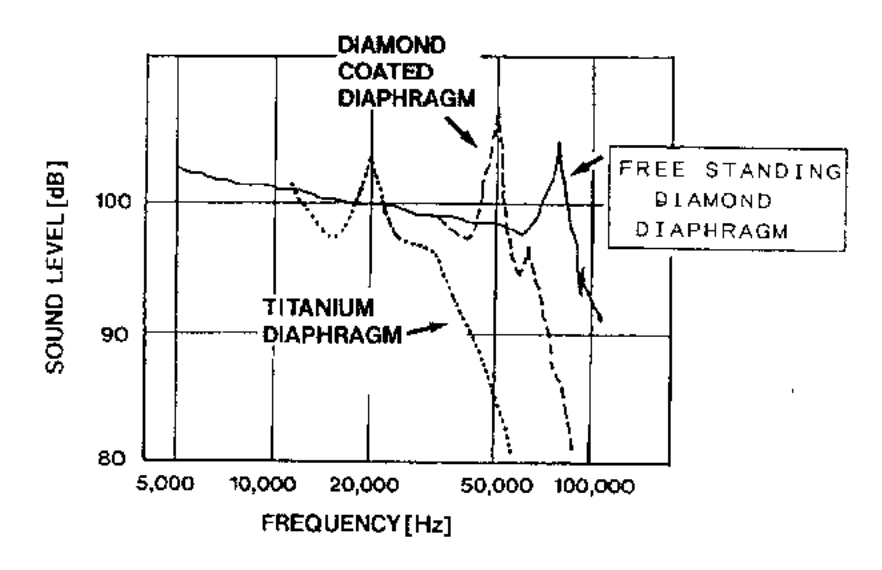


图 21-18 应用金刚石振动膜的扬声器的特性

· p. 357 ·

图 21-19 是几种 CVD 金刚石制造的各种类型的散热体。大部分进行了表面金属化以便联接在激光二极管以及其它基体材料上。

21.5.3 有源和无源器件

金刚石是一种具有宽能带间隙的半导体，它的一些室温性能列于表 21-3 中并与硅(Si)、砷化镓(GaAs)和碳化硅(SiC)进行对照。金刚石具有相对高的淌度，低的介电常数和高的击穿电压。这些特点表明了它在耐高温集成电路，蓝发光二极管，反辐射装置等方面的应用。

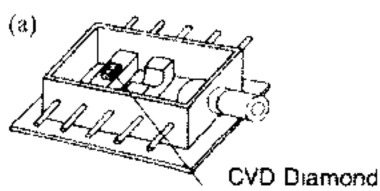
正如 1952 年所报道的(Custers，1952)，Ⅱb 金刚石是一种 P 型半导体。第一个关于金刚石晶体管的报告是吉斯(Geis)等于 1987 年发表的，它使用了合成的单晶金刚石和点接触的联接方式(Geis 等，1987)。他们报告说晶体管能在 500℃下工作，这就意味着高温工作的可行性。

在金刚石器件的制造中，金刚石的外延生长被认为是一个关键的技术因素，而且 CVD 方法正是一种合适的生长技术。西尔米(Shiomi)等(1990)为获得高质量的外延膜而竭尽全力，并且发现，使用(100)面作基底和含 6%甲烷(CH_4)的反应气体，采用微波等离子 CVD 的方法，能够得到良好的外延膜。

• p. 358 •

掺杂硼的外延膜可以通过使用含有硼烷(B_2H_6)的反应气体得到。掺杂 B 的薄膜的性质与天然 Ⅱb 金刚石十分相似(Fujimoli 等，1990)，图 21-20 显示了掺硼薄膜的载流子密度和淌度随温度变化的关系。受主能级是 0.37eV，比 Si 中施主和受主的能级都大得多，因此导致了室温下具有较小的载流子浓度。室温下的载流子淌度是 $600cm^2/Vs$，比表 21-3 中的值要小。而 600℃时的淌度为 $70cm^2/Vs$，载流子淌度受晶体基片取向的影响，而(100)面被认为是最适合的基片取向。

(a)



(b)

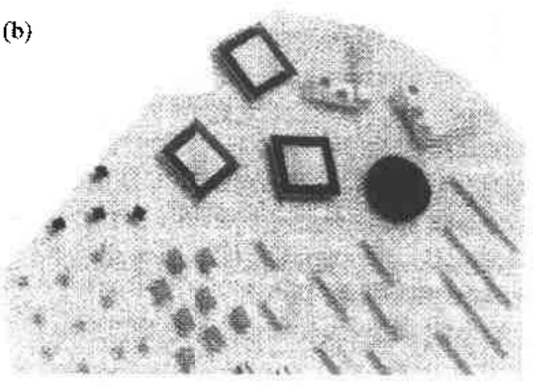


图 21-19 用作激光二极管的 CVD 金刚石加热槽

表 21-3 室温下一些半导体材料的特性

性能	Si	GaAs	3C-SiC	金刚石
能隙(eV)	1.1	1.4	2.2	5.5
介电常数，K	11.9	13.1	937	5.7
热导率，σ_T(W/(cmK))	1.5	0.5	4.9	22
淌度(cm^2/Vs)电子	1500	8500	1000	2000
空穴	450	400	70	2100
电子饱和漂移电压	1×10^7	2×10^7	2×10^7	(2.5×10^7)
V_{SAT}(cm/s)				7×10^6

由于 n 型半导体难以获得，许多人研究了肖脱基迁移，已有了一些关于多晶或外延膜的整流行为的报道。金属电极所在的那部分晶膜面的粗糙度会影响到整流性能(Shiomi 等，1989)，而晶膜的表面形貌在很大程度上受反应物中 CH_4 浓度的影响，因此影响了肖脱基特性，在 0.5%CH_4 气氛中生长出的晶膜表面比在 6%CH_4 气氛下生长出的晶膜表面粗糙得多。图 21-21 显示了装有铝电极的这种不同的膜的肖脱基特性，证明使用 6%的 CH_4 得到了较好的肖脱基结(接触)。

应用了掺硼晶膜和肖脱基结，场效应晶体管(FET)和发光二极管已经成功地制造出来了(Shiomi 等，1987；Gildenblat 等，1990；Fujimori 等，1991)。图 21-22 显示了第一支金刚石 MESFET(金属半导体场效应管)的特性曲线(取自 Shiomi 1989 的报告)。

• p. 359 •

应用肖脱基结的场致发光器件研究也有了进展，有关点接触蓝光发射的研究给我们提供了蓝光发射元件实际应用前景。Collins 等(1989)研究了 CVD 金刚石的边缘阴极电致发光现象，其光子能量为 5.3eV，这也为紫外光发射的实现提供了可能。

Zeidler 等(1991)使用了离子注入技术制成的活性层面的 FET(场效应管)，这种 FET 的伏安特性适于进行夹断操作，这在实际应用中是一种常用的操作模式。但这种 FET 代

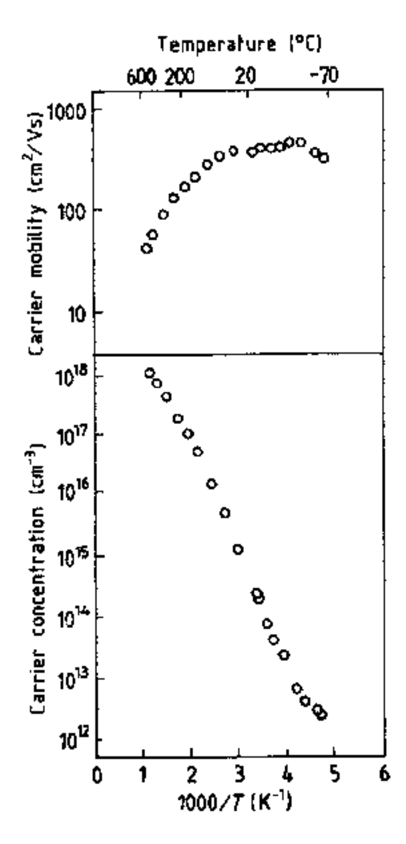


图 21-20 硼掺杂的外延薄膜中载流子活度及浓度对温度的依赖关系

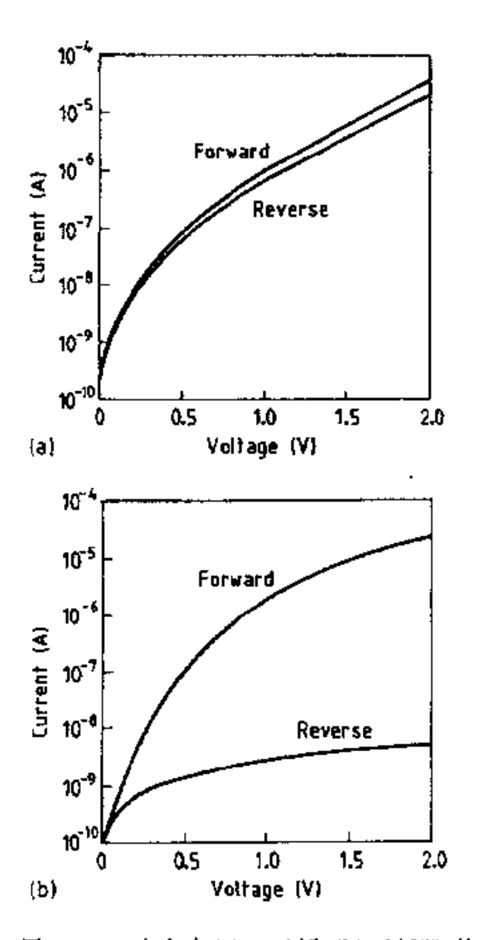


图 21-21 由含有(a)0.5%和(b)6%CH_4的反应气体中生长的外延薄膜的表面形貌

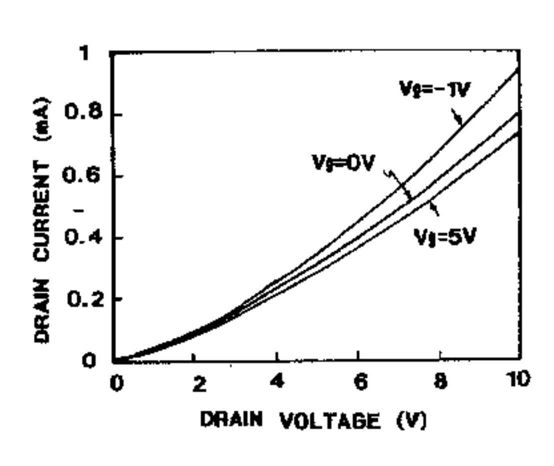


图 21-22 第一个金刚石 FET 的 I-V 特性

表的增益跨导很小，无法在实际中应用。欧姆接触的腐蚀工艺和金属化工艺的发展促进了 MESFET 的进展，最新的成果如图 21-23(Shiomi 等，1994)所示，但是金刚石的实际应用还为时尚早，因为有关 FET 的特性研究还处于相当初步的阶段，相当于 50 年代的研究水平。

CVD 金刚石的光传导率正被进一步研究，并有望应用于光传感器的制造。Fujimori 和 Nakehata(1988)发表了有关掺硼晶膜热敏元件的论文，这种元件的优点是可以在 600℃的高温下工作。

21.5.4 其它应用

• p. 360 •

电子显微分析(EMA)是在微小区域中测定原子成分的一种普遍使用的方法。这种方

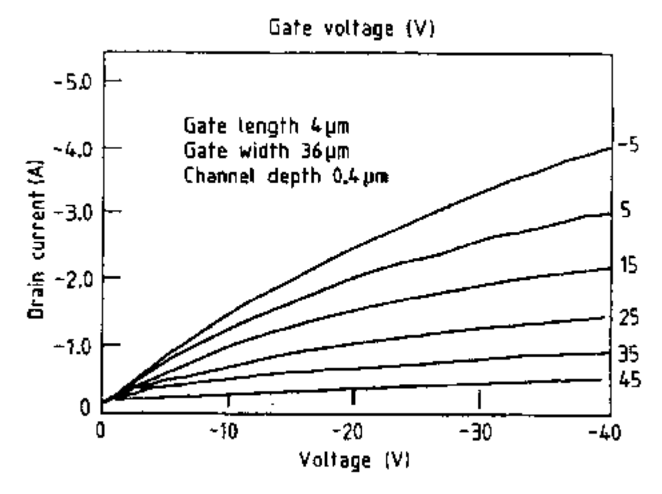


图 21-23　目前金刚石 FET 的 I-V 特性

法中为通过弱的低能 X 射线，需要一个窗口。实际中可采用 CVD 金刚石窗口，由于碳原子序数小，低能 X 光的透出性很好。窗口相当于一个真空的障碍物，要求可承受 1 个大气压的压差。装配一个 0.4μm 厚的金刚石薄膜，这样一个窗口就可显示氮的低能 X 光特征，这是常用的 Be 制窗口所不能实现的。

精细的平版画工艺要用 X 光制版，需要一个金刚石的罩。Windischmam 和 Epps 在 1990 年发表过一篇关于 50mm 金刚石 X 光罩的文章，而这一应用需要大而薄的 2μm 厚的自由薄膜。

对于波长大于 225nm 的光波来说，金刚石的光透过率是很低的，这就要求高质量的金刚石，要求薄膜在质量上有所提高。

声音在金刚石中的高速传播，让人联想到金刚石用于表面声波仪 SAM。它应用了滤波器、共振器和压电材料制的计时器。电极与梳齿很相似，因此又被称为叉指式转换器(IDTs)，可产生声波。其运行频率由 IDTs 的尺寸决定。用金刚石，其优势就在于金刚石中的声速很高。比起其它材料来，它能够得到较高的频率。近来，通信系统的进步需要更高频的信号，因此高频滤波器也就成了当务之急。

1992 年，Nakahata 等人成功地研制出可滤 1GHZ 信号的金刚石 SAW。仪器结构见图 21-24。他们用硅作基板，其上沉积一层 50μm 厚的金刚石薄膜，磨其表面，使之能形成

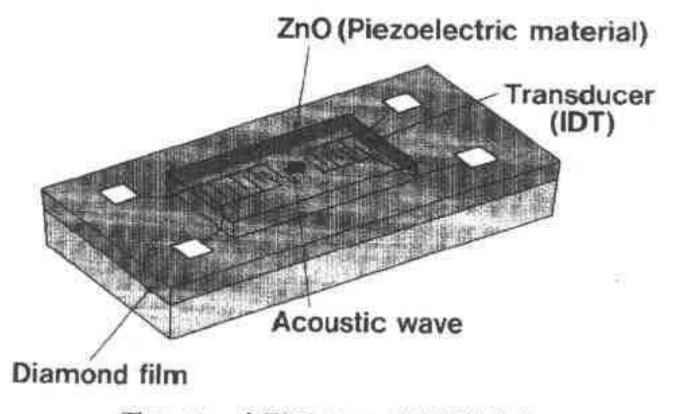


图 21-24　金刚石 SAW 过滤器的结构

表 21-4 金刚石 SAW 滤波器的性能

材料	声速 (m/s)	使用 1μmIDT 的频率(GHz)	2.5GHz 过滤器所需的 IDT 尺寸(μm)
$LiNbO_3$	3500	0.9	0.35
石英	3200	0.8	0.32
ZnO/金刚石	10000	2.5	1.00

1μm 的 IDTs。因金刚石不是压电性的材料，所以通常要在金刚石薄膜上用传统的射频溅射沉积一层 ZnO 薄膜。SAW 速率为 10000m/s，是常用的 SiO_2，$LiNbO_3$ 等材料的 3 倍。

· p. 361 ·

SAW 滤波器的性能在表 21-4 中给出。

21.6 未来开发及待解决的问题

用 CVD 金刚石已经开发了一些商业产品，并且在金刚石的新的应用方面也已有了突飞猛进的发展。正如上文所说，CVD 金刚石克服了传统金刚石应用的不足，但是，还有许多正在考虑发展的目标，人们期待把 CVD 金刚石实际应用到更广阔的领域。

1. 区别除金刚石以外的其它相；
2. 低温沉积；
3. 低成本工艺。

通过测 CVD 金刚石薄膜的光学特征，已证实它是 Ⅰa 型金刚石。可是还观察到了从 500nm 到其吸收边缘的未鉴别的吸收现象。CVD 技术可控制氮杂质的含量。1991 年，Jmai 和 Fujimori 证实氢杂质也存在。作者认为，薄膜中存在少量像 N、金属或硅之类的杂质，而这种杂质会影响金刚石薄膜的性能。不同的杂质会有不同的影响，这依赖于它们是在单晶还是多晶中，而电子或光学器件需要高纯的金刚石薄膜。

大多数金刚石的研究者都认同 300℃为形成金刚石的最低温度，在此温度下，所有的常见金属都可被金刚石涂覆。不过，也有报道在 150℃下沉积形成金刚石，而且，金刚石在此温度下可涂覆在塑料上。表面实际温度是很难测量和控制的。薄膜与基板间的粘合在很大程度上受基板温度的影响。金刚石的粘合强度比陶瓷和金属薄膜的要低。其中原因之一是很难形成一个金刚石和基体的化合物相。

金刚石的成本基本上决定于沉积速度和设备的大小，报道中最高的沉积速度为 1mm/h，这个数值足以制备体金刚石材料。然而，在这一生长速度下得到的 CVD 金刚石的质量并不能满足大多数的需要，因此，生长速度，或者说薄层质量的提高是急待解决的。

金刚石形成机理的研究，可助于解决这些问题。在研究机理方面，人们进行了各种努力，例如气相分析、表面结构分析、晶体生长模拟，观察形核等。近期研究对氢在反应气体中的作用了解的比较清楚了，作者认为这些研究除了了解气相中金刚石的形成外对于更好地认识薄膜形成是有益的。

· p. 362 ·

对于电子技术应用来说，需要单晶或大的金刚石，就像硅器件那样，这是金刚石技术的最终目标，对于这种目标的探讨包括了如何得到在其它基体上的异质外延生长金刚石。Stoner 和 Glass(1992)报道了关于生长在碳化硅基体上外延生长单晶金刚石的现象，在 Si 基体上异质外延生长金刚石取得了成功的例子也有报道。这里的关键技术是通过控制合

适的基板偏置电压来控制形核过程(Stonetl 等,1992)。其他方面的研究如:在 Ni 单晶上,或在 MgO 上外延生长 Ni 薄膜上也有报道。但是晶体的尺寸仅达到微米级,离预期目标还很远。

另一个最终目标是制备 n 型金刚石。由于 n 型金刚石的缺乏而使金刚石半导体的使用限制在一个很小的范围内。特别是微波器件中,n 型半导体是需要的。

最近有报道建议金刚石可用于电子发射材料,一个经氢气纯化的(111)面处于负电子亲和力的能态,而且这个特性将产生室温条件下的冷阴极电子发射。如果这一现象被证实,那么就可使用金刚石制备真空电子发射装置[1]。

为了达到这些艰难的目标,表面结构、金刚石的形成机理、金刚石中的晶体缺陷的研究将是非常重要的。

从常识上来讲,新型材料的使用可持续相当长的时间,但是金刚石薄膜的实际应用才仅仅几年的时间。这个较短的历史显示新的制造工艺将产生新的应用,而传统的技术是无法达到的。金刚石的优越性能到目前还没能被充分使用,在不远的将来它的进一步的潜力将会被逐步认识。

1) 现在这一现象已得到了证实,并被用于制造电子显示装置。——译者注

21.7 参考文献

Aisenberg, S., Chabot, R. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 2953.

Angus, J. C., Will, H. A., Stanko, W. S. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 2915.

Collins, A. T., Kamo, M., Sato, Y. (1989), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 1029.

Custers, J. F. H. (1952), *Physica (Utrecht) 18*, 489.

Davice, G. (1979), in: *Properties of Diamond:* Field, J. E. (Ed.). London: Academic, p. 165.

Derjaguin, B. V., Fedoseev, D. V., Lukyanovich, V. M., Spitsyn, B. V., Ryabov, V. A., Laverentyev, A. V. (1968), *J. Cryst. Growth 2*, 380.

Derjaguin, B. V., Spitsyn, B. V., Bouilov, L. L., Klochkov, A. A., Grorodetsk, A. E., Smolyanov, V. (1976), *Sov. Phys. – Solid State 21*, 676.

Eversol, W. G. (1958), U.S. Patents 3 030 187, 3 030 188.

Fujimori, N. (1987), *New Diamond 3 (1)*, 20.

Fujimori, N., Nakahata, H. (1988), *New Diamond 5 (2)*, 32.

Fujimori, N., Imai, T., Nakahata, H. (1990), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, 824.

Fujimori, N., Nishibayashi, Y., Shiomi, H. (1991), *Jpn. J. Appl. Phys. 30*, 1063.

Geis, M. W., Rathman, D. D., Ehrlich, D. J., Murphy, R. A., Lindley, W. T. (1987), *IEEE Electron Device Lett. EDL-8*, 341.

Gildenblat, G. S., Grot, S. A., Hatfield, C. W., Wronski, C. R., Badzian, A. R., Badzian, T., Messier, R. (1990), *MRS Symp. Proc. 162*, 297.

Hirose, Y., Mituizumi, M. (1988), *New Diamond 4 (3)*, 34.

Imai, T., Fujimori, N. (1991), in: *Proc. of the 4th Diamond Symposium.* Tokyo: New Diamond Forum, p. 103.

Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S., Setaka, N. (1983), *J. Cryst. Growth 62*, 642.

Kurihara, K., Sasaki, K., Kawarada, M., Hosino, K. (1988), *Appl. Phys. Lett. 52*, 437.

Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., Setaka, N. (1982), *Jpn. J. Appl. Phys. 42*, L183.

Matsumoto, S., Hino, M., Kobayashi, T. (1987), *Appl. Phys. Lett. 51*, 737.

Nakahata, H., Hachigo, A., Shikata, S., Fujimori, N. (1992), *IEEE Ultrasonic Symp.* p. 377.

Nakamura, T. (1991), *Machine Tool Machine-Technol.* (2) 122.

Nakamura, T., Tanaka, K., Yashiki, T., Kumazawa, Y., Fujimori, N., Nakai, T., Nakatani, M. (1991), in: *Proc. of the 4th Diamond Symposium.* Tokyo: New Diamond Forum, p. 75.

Nishibayashi, Y., Shiomi, H., Nakahata, H., Imai, T., Fujimori, N. (1989), in: *Proc. of the 36th Meeting of the Society of Japanese Applied Physics.* Tokyo: Society of Japanese Applied Physics, p. 481.

Sato, Y., Kamo, M., Kanda, H., Setaka, N. (1980), *J. Surf. Sci. Soc. Jpn. 1*, 60.

Sawabe, A. (1988), *New Diamond 4 (4)*, 8.

Sawabe, A., Inuzuka, T. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 145.

Shiomi, H., Nishibayashi, Y., Fujimori, N. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28*, L2153.

Shiomi, H., Tanabe, K., Nishibayashi, Y., Fujimori, N. (1990), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, 34.

Shiomi, H., Nishibayashi, Y., Toda, N., Shikata, S., Fujimori, N. (1994), in: *Proc. 4th Int. Conf. on New Diamond Science and Technology:* Saito, S., Fujimori, N., Fukunaga, O., Kamo, M., Kobashi, K., Yoshikawa, M. (Eds.). Tokyo: Myu, p. 665.

Stoner, B. R., Glass, J. T. (1992), *Appl. Phys. Lett. 60*, 698.

Stoner, B. R., Ma, G.-H., Wolter, S. D., Glass, J. T. (1992), *Phys. Rev. B 45*, 11067.

Tsuno, T., Imai, T., Nishibayashi, Y., Hamada, K., Fujimori, N. (1991), *Jpn. J. Appl. Phys. 30*, 1063.

Windischmann, H., Epps, G. F. (1990), *J. Appl. Phys. 68*, 5665.

Zeidler, J. R., Hewett, C. A., Nguye, R., Zeidler, Z. R., Wilson, R. G. (1991), *IEEE Electron Device Lett. 12*, 602.

一般阅读资料

Lettington, A. H., Steeds, J. W. (1993), *Thin Film Diamond.* London: Chapman & Hall.

索　　引